Postverlagsort Dresden

BAND 85 OKTOBER 1938 HEFT 1

UNIVERSITY OF HAWAII
NOV 6 1938
LIBRARY

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE KOLLOIDCHEMIE

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft** / Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker herausgegeben von

WOLFGANG OSTWALD
(UNIVERSITÄT LEIPZIG)

REFERATENTEIL UNTER DER REDAKTION VON Dr. Dr. R. E. LIESEGANG, FRANKFURT A. M.
PATENTTEIL UNTER DER REDAKTION VON DIPL.-ING. Dr. Dr. J. REITSTÖTTER, BERLIN

INHALT

Jander, G., und **E. Wygasch** (Greifswald), Über das Verhalten durch Versprühen von Lösungen dargestellter Aerosole (mit 7 Abb.) 1

Simon, A., u. **H. Höppner** (Dresden), Ramanspektroskopische Untersuchungen. 12. Mitteilung. Beiträge zur Kenntnis der Konstitution der Säuren der Elemente der 5. Gruppe des periodischen Systems. (III). Versuche zur Herstellung und Konstitutionsermittlung der Orthosalpetersäure (mit 4 Abb.) 8

Ekwall, P. (Åbo, Finnland), Zur Kenntnis der Konstitution der verdünnten Seifenlösungen. II. Die kristallinen Abscheidungen (mit 2 Tafeln, 4 Abb.) 16

Brandt, O. (Köln), Über einige grundlegende Gesichtspunkte zur Erkenntnis des Fließ- und Lagerzustandes von Stauben (mit 5 Abb.) 24

Purushotham, A. (Benares), Über die Verschiebung der Absorptionsgrenze während der Flockung von Mangandioxydsolen mit Quecksilbersulfatlösung (mit 1 Abb.) . . 32

Ostwald, Wo. (Leipzig), Elektrolytkoagulation schwach solvatisierter Sole und Elektrolytaktivität. XI. Der Einfluß der Ionenspreizung (mit 12 Abb.) 34

Pfeiffer, H. (Bremen), Polarisationsmikroskopische Versuche mit Bravais'schen Doppelplatten aus Cellophan (mit 1 Abb.) 49

Lepeschkin, W. W. (z. Zt. in Split), Zur Kenntnis der Oberflächenbildung bei der flüssig-flüssigen Entmischung (mit 1 Abb.) 52

Herzer, A. (Bad Schwartau), Beitrag zur Frage der Entstehung der Pektin-Zucker-Gelees 56

van Iterson jr., G. (Delft), u. **K. E. C. Buyn** (Haarlem), Über einige bei einem Polystyren-Film beobachtete Erscheinungen und die daraus gefolgerten Betrachtungen (mit 5 Abb.) 60

Siehr, A. (Leipzig), Zur Kenntnis der mechanischen Eigenschaften von Schäumen, III. (mit 1 Abb.) 70

Enders, C. (München), Zur Kenntnis der Melanoidine 74

Referate:

I. Grenzschichtforschung 87
II. Film- und Fadenforschung 87
III. Kolloidforschung 88
IV. Methoden, Apparate und Analyse . 89
V. Mineralogie und Agrikulturchemie . 90
VI. Biochemie und Medizin 92
VII. Technische Kolloidforschung 95

Bücherbesprechungen:

Zeiger, K., Physikochemische Grundlagen der histologischen Methodik 97
Ries, E., Grundriß der Histophysiologie. Allgemeine Methoden und Probleme . . 98

Fortsetzung umstehend

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Laatsch, W., Dynamik der deutschen Acker- und Waldböden 98
Nord, F. F., und R. Weidenhagen, Ergebnisse der Enzymforschung, 7. Band . 99

Patent-Teil

Machu, W., Die Herstellung von entglänzten, künstlichen Gebilden aus Zellulose oder Zellulosederivaten 100

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

The Svedberg, Über die Ergebnisse der Ultrazentrifugierung und Diffusion für die Eiweißchemie.
Tiselius, A., Elektrophoretische Messungen am Eiweiß.
Schmidt, W. J., Polarisationsoptische Analyse eines Eiweiß-Lipoid-Systems, erläutert am Außenglied der Sehzellen.
Frey-Wyßling, A., Die Micellarlehre, erläutert am Beispiel des Faserfeinbaues.
Teunissen, P. H., Ionenreihen in der Kolloidchemie und Biologie.
Spek, J., Das p_H in der lebenden Zelle.
Wöhlisch, E., Blutgerinnung als kolloidchemisches Problem.
Apitz, K., Pathologische Physiologie der Blutgerinnung.
Lampert, H., Die Bedeutung der Synärese für Entstehung und Behandlung von Embolie und Steinkrankheiten.
Lynen, F., Das Virusproblem vom chemischen Gesichtspunkt aus.
Imhausen, A., Untersuchungen an Seifen aus synthetischen Fettsäuren.
Knöll, H., Liesegang'sche Ringe aus Harnsäure.
Menke, W., Über den Feinbau der Chloroplasten.
Holzapfel, L., Ergebnisse und Anwendung der Tieftemperatur-Forschung (Kryolyse) auf Kolloide.
Manegold, E., und F. Peters, Eine Apparatur für differentiale und integrale katalytische Hydrierung.
Löbering, J., und K. Staunig, Über ein Viskosimeter zur Untersuchung von Strahlenwirkungen auf Sole.
Wannow, H. A., Über eine Methode zur Koagulationsbestimmung.
Hoffmann, K., Elektophoretische Wanderungsgeschwindigkeit von Kolloidpartikeln bei hohen Feldstärken.
Erbring, H., und K. Wenstöp, Untersuchungen über die Stabilität von Organosolen.
Philippoff, W., Über die Bedeutung der Viskosität für die Erforschung des Baues von kolloiden Lösungen.
Samec, M., Kolloidchemie im Dienste der Stärkeforschung.
v. Buzágh, A., Über den Einfluß der Feinstruktur der Adsorptionsschichten auf die Haftfähigkeit mikroskopischer Teilchen.
Seelich, F., Beitrag zur Kenntnis der Kationenwirkung an Grenzflächen von azidoidem Charakter.
Fawcett, E. W., Molekular-Destillation.
Kapsenberg, G., Ein System von Apparaten für das selbsttätige Filtrieren, Auswaschen und Extrahieren.
Wicke, E., Empirische und theoretische Untersuchungen der Sorptionsgeschwindigkeit von Gasen an porösen Stoffen.
Kanamaru, K., und T. Takada, Untersuchungen über das elektrokinetische Potential, III.
Kanamaru, K., und T. Takada, Untersuchungen über das elektrokinetische Potential, IV.

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Beihefte"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Schramek, W., und Zehmisch, Einfluß des Xanthogenierungsgrades auf den Spinnvor gang.
Schramek, W., und Christoph, Löslichkeit von Zellwollen in Ätznatronlaugen und ihre Abhängigkeit vom Faserfeinbau.
Marwedel, G., Beiträge zur Kenntnis pigmentierter Leinölfilme.
Kruyt, H. R., und Oosterman, Elektrokinese an Metallen.

Die „Kolloid-Zeitschrift" erscheint monatlich. Jedes Heft ist etwa 6—8 Bogen stark: 25 Bogen = 400 Seiten (einschl. Inhaltsverzeichnis und ausführlichem Autoren- und Sachregister) bilden einen Band. Preis des Bandes RM 20.—. Im Jahre erscheinen 4 Bände. — Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die „Kolloid-Zeitschrift" zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. — Die „Kolloid-Zeitschrift" ist durch alle Buchhandlungen, Postanstalten des In- und Auslandes, sowie direkt vom Verlag zu beziehen.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Zahlungen, Anzeigen usw. direkt an den Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32, erbeten.

Zahlungen für den Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Bankkonten: Allgemeine Deutsche Creditanstalt, Dresden, Depositenkasse B — Reichsbank-Girokonto Dresden Nr. 7245 — Rumänische Kreditbank, Bukarest — Deutsche Bank, Filiale Istanbul.
Postscheckkonten: Dresden 17417, Wien 156672, Belgrad 68151, Budapest 13175, Prag 500770, Riga 4684, Warschau 194317, Zürich VIII 25401.

Alle redaktionellen Zuschriften, Beiträge usw. sind an den Schriftleiter Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstr. 2, zu richten. — Es wird als selbstverständlich vorausgesetzt, daß die der Schriftleitung eingesandten Manuskripte nicht bereits anderweitig veröffentlichte Resultate behandeln.

Autoren von Originalarbeiten erhalten 75 Sonderdrucke kostenlos. Weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.
Die Herren Autoren werden gebeten, ihre Arbeiten in möglichst gedrängter Kürze abzuschließen.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

85. Band Oktober 1938 Heft 1

Über das Verhalten durch Versprühen von Lösungen dargestellter Aerosole.

Von Gerhart Jander und Ewald Wygasch.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald.)

(Eingegangen am 25. September 1938.)

I. Vorbemerkungen.

Im Verfolg unserer Arbeiten über Aerosole erschien es uns erforderlich, auch einmal die Eigenschaften derjenigen Aerosole systematisch zu untersuchen, die man durch Versprühen von Flüssigkeiten oder Lösungen erhält. Bekanntlich sind sowohl die Eigenschaften der Hydrosole wie auch die der Aerosole in erster Linie von den Entstehungsbedingungen[1]) abhängig. Neben der stofflichen Natur des Aerosolbildners ist die Darstellungsmethode maßgebend für die Eigenschaften aerokolloider Systeme, wie z. B. Teilchengröße, Gleichteiligkeit und Haltbarkeit.

In früheren[2]) in dieser Zeitschrift veröffentlichten Arbeiten ist gezeigt worden, daß man sehr feinteilige und auch isodisperse Aerosole durch Kondensationsverfahren erzielen kann. Durch photochemische Zersetzung von Eisenpentakarbonyl- und Dimethylquecksilberdampf und durch Kondensation von Arsentrioxyddampf konnten Aerosole mit gut reproduzierbaren Eigenschaften erhalten werden.

Es ist selbstverständlich, daß man durch Kondensation aus molekularer Verteilung heraus zu feineren und vor allem homogeneren Aerosolsystemen kommt als durch die Abtrennung kolloider Teilchen von der kompakten Masse durch mechanischen Angriff bei Dispersionsverfahren. Kondensationsaerosole werden deshalb zur Erforschung der Eigenschaften aerokolloider Systeme bevorzugt herangezogen. Im allgemeinen werden aber bei diesen Verfahren sowohl an den aerosolbildenden Stoff als auch an die experimentellen Bedingungen hohe Anforderungen gestellt, so daß infolgedessen die Auswahl von aerosolbildenden Stoffen stark eingeschränkt ist. Dagegen läßt sich durch das Dispersionsverfahren prinzipiell jeder feste oder flüssige Stoff ohne großen experimentellen Aufwand leicht in den Aerosolzustand überführen.

Von den Dispersionsverfahren liefert das Versprühen der Stoffe durch Düsen noch die günstigsten Ergebnisse in bezug auf Ausbeute und Feinheit des entstandenen Aerosols. Flüssigkeiten werden durch Versprühen direkt vernebelt; feste Stoffe müssen vorher entweder durch Schmelzen verflüssigt oder in einem leichtverdampfenden Lösungsmittel aufgelöst werden. Von dem zu vernebelnden Stoff ist also im Gegensatz zu den mancherlei Erfordernissen bei anderen Darstellungsmethoden lediglich eine hinreichende Löslichkeit in einem leicht verdampfenden Lösungsmittel zu verlangen.

Aus diesen Gründen also, wegen der recht allgemeinen Anwendbarkeit der Versprühverfahren einerseits und der sehr raschen und experimentell einfachen Darstellungsmöglichkeit von Nebeln anderseits, haben wir unsere Aufmerksamkeit dieser Methode zugewandt. In einer großen Anzahl von Sprühversuchen haben wir die Eigenschaften von Kaliumjodidaerosolen, die wir durch Versprühen von Lösungen erhielten, studiert.

II. Die Versuchsanordnung bei der Darstellung der Kaliumjodid-Aerosole.

Die untersuchten Kaliumjodid-Aerosole wurden erhalten, indem man wechselnde Mengen verschieden konzentrierter Lösungen dieses Stoffes mittels einer Schlick'schen saugenden Wirbelstromdüse (Modell Nr. 902) in einen 20 cbm Raum mit Preßluft versprühte. Um eine gleichmäßige Konzentrationsverteilung des Nebels im Raum zu erzielen, wurde die Raumluft 5 Minuten lang nach Beginn jedes Versuches gleichmäßig mittels eines großen, propellerartigen Rührers von konstanter, verhältnismäßig geringer Tourenzahl gerührt. Abwechselnd wurde durch Auszählung im Ultramikroskop und Probeentnahme der zeitliche Verlauf von Teilchenzahl- und Konzentrationsänderung bestimmt und daraus die Änderung des mittleren Teilchengewichtes berechnet. Die quantitative Bestimmung des Ka-

[1]) A. Winkel und G. Jander, Schwebstoffe in Gasen (Stuttgart 1934).

[2]) K. E. Stumpf und G. Jander, Trans. Faraday Soc. **32**, 1048 (1936); G. Jander und A. Winkel, Kolloid-Z. **63**, 5 (1933); A. Winkel und G. Jander, Kolloid-Z. **65**, 290 (1933); J. Harms und G. Jander, Kolloid-Z. **77**, 267 (1936).

liumjodids erfolgte durch konduktometrische und potentiometrische Titration mit Silbernitrat. Um die bei den einzelnen Versuchen erhaltenen Resultate miteinander vergleichen zu können, wurde stets bei konstantem Preßluftdruck von 3 Atm. und gleicher Düsenkopf- und Dornstellung versprüht. Die Reproduzierbarkeit der so dargestellten Aerosole ist sehr stark von der genauen Einhaltung dieser Faktoren abhängig. Die zuerst verwendete Schlick'sche Düse genügte den notwendigen Anforderungen nicht. Durch Verbesserungen der Reguliervorrichtungen aber ließen sich auftretende Mängel beheben, und man erhielt, wie aus den später gezeigten Parallelversuchen ersichtlich ist, gut reproduzierbare Aerosole.

III. Allgemeine Gesichtspunkte für das Verhalten von Sprühnebeln.

Die Eigenschaften der durch Versprühen von Lösungen entstehenden Aerosole werden maßgeblich durch folgende Faktoren beeinflußt:

1. durch den Zerstäuber,
2. das Lösungsmittel,
3. die Konzentration der Lösungen und
4. die stofflichen Eigenschaften des Aerosolbildners.

1. Je kleiner die Düsenöffnung und je stärker der Sprühdruck gewählt wird, desto feinere Aerosole werden erhalten.

2. Die Feinheit der Zerstäubung (d. h. die bei konstanten Düsen- und Druckverhältnissen entstehende Anzahl von Tröpfchen pro Volumeneinheit der Lösung) ist abhängig von den physikalischen Eigenschaften der Lösung, vor allem von ihrer Oberflächenspannung, Zähigkeit und Dichte[3]). Nimmt man an[4]), daß aus jedem der entstandenen Tropfen beim Verdunsten des Lösungsmittels ein Aerosolteilchen entsteht, so ist damit der Anfangszustand des Aerosols beschrieben.

Sekundär kann eventuell auch die Lage des Siedepunktes und die Verdampfungswärme des Lösungsmittels einen Einfluß auf das entstehende Aerosol ausüben. Das Austreten von Lösungsmittelmolekülen aus den Tröpfchen während des Verdampfens könnte den Zusammenstoß zweier Nebelteilchen hindern und damit die Aggregation verzögern. Jedoch dürfte dieser Effekt sicher gering sein, da bei der Feinheit der Zerstäubung ein sehr rasches Verdampfen der Lösungsmitteltröpfchen erfolgt.

3. Den weitaus stärksten Einfluß auf die Eigenschaften der entstehenden Aerosole übt die Konzentration der versprühten Lösung aus. Da aus jedem Tropfen der versprühten Lösung ein Aerosolteilchen entsteht, wächst bei konstantem Lösungsvolumen das mittlere Teilchengewicht direkt proportional mit der steigenden Konzentration. Gleichfalls steigt auch, wie wir bei der Diskussion der Versuchsergebnisse zeigen werden, mit der Konzentration der Lösung die Anisodispersität der Aerosole.

4. Haltbarkeit, Aggregations- und Sedimentationsgeschwindigkeit dürften, wie bei anderen Herstellungsverfahren, stark durch die stoffliche Eigenart des Aerosolbildners bedingt sein.

IV. Die Ergebnisse der Sprühversuche mit Kaliumjodid als Aerosolsubstanz.

Die im vorangegangenen Abschnitt gemachten Aussagen über das Verhalten der durch Versprühen von Lösungen gebildeten Aerosole stützen sich in erster Linie auf die Annahme, daß beim Versprühen einer bestimmten Lösung aus jedem entstandenen Tröpfchen ein Aerosolteilchen gebildet wird.

Daß diese Annahme auch tatsächlich zu Recht besteht, wird durch die im folgenden beschriebenen Versuche aufgezeigt werden. Für den Nachweis der Richtigkeit dieser Annahme bestehen zwei verschiedene Möglichkeiten:

1. Versprüht man wechselnde Mengen einer gleich konzentrierten Lösung bei gleicher Düsenstellung und gleichem Preßluftdruck, so müssen die Teilchenzahlen des Aerosols bei Beginn des Versuches (im folgenden stets Anfangsteilchenzahl genannt) direkt proportional der Menge der versprühten Lösung und die mittleren Teilchengewichte am Anfang des Versuches stets die gleichen sein. Die Aggregationsgeschwindigkeit wird natürlich mit der Anzahl der Teilchen, also mit der steigenden Menge versprühter Lösung, wachsen. Das ist auch, wie Fig. 1 zeigt, der Fall.

[3]) Spezielle Aussagen über den Einfluß der genannten Lösungsmitteleigenschaften auf die entstehenden Aerosole können auf Grund unseres bisherigen Versuchsmaterials vorläufig noch nicht gemacht werden. Ein Ansatz zur Lösung dieser Frage bei einfacherer Auflösung flüssiger Strahlen ist in einer Arbeit von W. v. Ohnesorge vorhanden. Mitteilung aus den Institut für Technische Strömungsforschung an der Technischen Hochschule Berlin (1937): „Anwendung einer kinematischen Hochfrequenzapparatur mit mechanischer Regelung der Belichtung zur Aufnahme der Tropfenbildung und des Zerfalls flüssiger Strahlen."

[4]) Diese Annahme wird durch die späteren Versuche bestätigt.

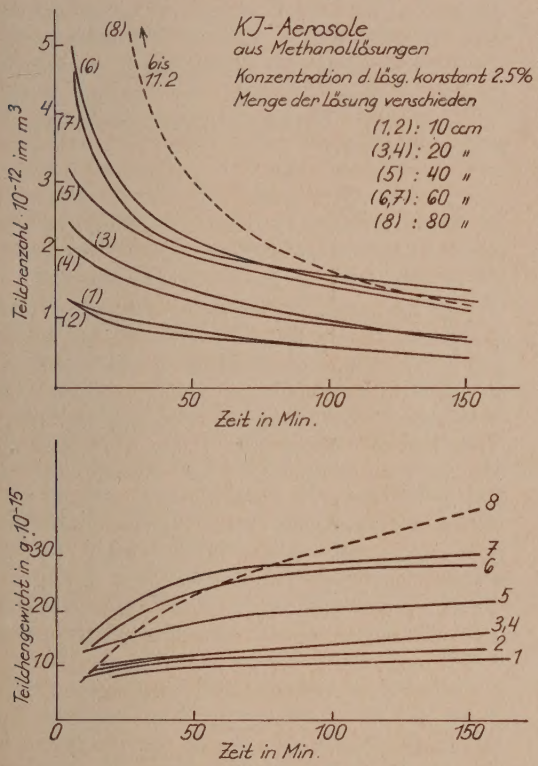


Fig. 1

Die Anfangsteilchen sind, wie gefordert, entsprechende Vielfache der versprühten Lösungsmenge.

Die Anfangsteilchengewichte sind bei sämtlichen Versuchen ziemlich gleich.

Die Aggregationsgeschwindigkeit steigt mit wachsender Menge der versprühten Lösung.

Damit ist die Arbeitshypothese, daß jedes Tröpfchen zur Bildung eines Aerosolteilchens führt, bestätigt. Wie die Parallelversuche (1, 2), (3, 4), (6, 7) zeigen, ist die Reproduzierbarkeit bei genauer Einhaltung konstanter Versuchsbedingungen recht gut. Die Abweichungen liegen in den Grenzen der durch die ultramikroskopische Auszählung bedingten Fehlerquellen.

Es hat sich gezeigt, daß Zählungen bei Änderungen der optischen Verhältnisse des Ultramikroskops nicht streng miteinander vergleichbar sind. Daher wurde lediglich bei dem Versuch, der durch Kurve 8, Fig. 1, dargestellt wird, wegen der großen Teilchenzahl eine kleinere Netzplatte benutzt. Sonst wurde stets unter gleichen optischen Bedingungen mit gleicher Netzplatte gezählt.

2. Versprüht man stets die gleiche Menge Lösung, variiert aber die Konzentration des gelösten Stoffes, so muß die Zahl der Anfangsteilchen stets die gleiche bleiben, die Anfangsteilchengewichte dagegen müssen direkt proportional mit der steigenden Konzentration anwachsen. Unterschiede in der Aggregationsgeschwindigkeit sollten, wenn die Anfangsteilchenzahlen in dieser Versuchsreihe die gleichen sind, nur infolge der verschiedenen Beweglichkeit der verschieden schweren Aerosolteilchen auftreten. Mit zunehmender Größe der Teilchen infolge wachsender Konzentration der Lösung muß die Aggregationsgeschwindigkeit geringer werden.

Auch hier steht unsere Annahme, wie die durch die Fig. 2 wiedergegebenen Versuchsresultate erkennen lassen, in Übereinstimmung mit den Untersuchungen.

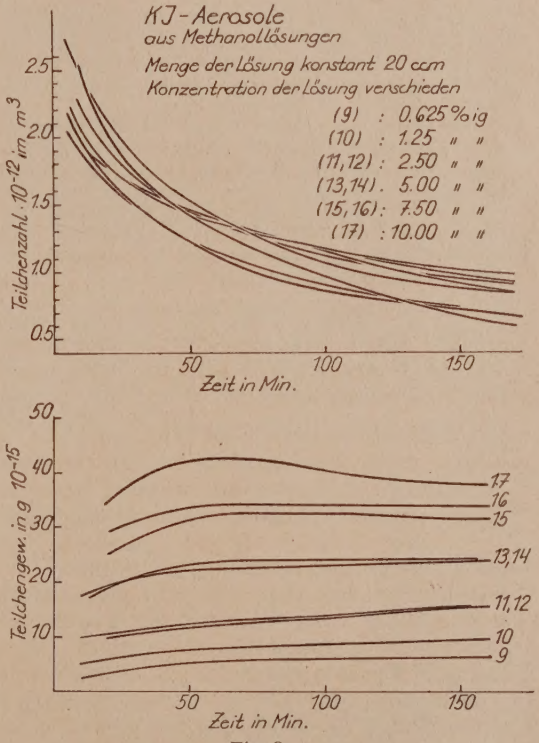

KJ-Aerosole
aus Methanollösungen
Menge der Lösung konstant 20 ccm
Konzentration der Lösung verschieden
(9) : 0.625 %ig
(10) : 1.25 " "
(11,12) : 2.50 " "
(13,14) : 5.00 " "
(15,16) : 7.50 " "
(17) : 10.00 " "
Teilchenzahl 10⁻¹² im m³
Zeit in Min.
Teilchengew. in g 10⁻¹⁵
Zeit in Min.

Fig. 2

Innerhalb der Fehlergrenzen haben tatsächlich alle Kaliumjodid-Aerosole praktisch die gleiche Anfangsteilchenzahl.

Die Anfangsteilchengewichte dagegen steigen proportional mit der Erhöhung der Lösungskonzentration an.

Die prozentuale Teilchengewichtszunahme mit der Zeit steigt ebenfalls im erwarteten Sinne, nämlich mit fallender Konzentration der Lösung bzw. mit dem Kleinerwerden der Anfangsteilchengewichte.

Bei der Versuchsreihe, die in Fig. 2 wiedergegeben ist, muß man berücksichtigen, daß die Oberflächenspannung, Zähigkeit und Dichte methylalkoholischer Kaliumjodidlösungen mit zunehmender Konzentration ansteigen.

Tabelle I.

g KJ/100 ccm Methanol	α_{14}^0	d_{25}^0	η_{25}^0
0,00	23,3	0,7915	0,00545
1,06	—	0,7960	0,00569
3,35	23,7	—	—
6,34	24,1	—	—
6,61	—	0,8466	0,00667
11,35	24,7	—	—

Die Werte für die Dichte (d) und die Zähigkeit (η) sind einer Arbeit von F. K. Ewart und H. R. Raikes (J. chem. Soc. **129** (2), 1911 [1926]), die Werte für die Oberflächenspannung (α) dem Landolt-Börnstein, zweiter Erg.-Bd. I, entnommen.

Die Änderungen dieser Lösungsmitteleigenschaften sind anscheinend nicht groß genug, um meßbare Änderungen der Anfangsteilchenzahl in einer bestimmten Richtung festzustellen. Diese Tatsache erlaubt vielleicht die Aussage, daß nur bei beträchtlichen Änderungen von Oberflächenspannung, Zähigkeit und Dichte Lösungsmitteleinflüsse auf den Zustand des Aerosols zu erwarten sind.

Weiter zeigen diese Versuche, daß man lediglich durch Veränderung der Konzentration der Lösung mit Hilfe der Sprühmethode leicht Nebel von gewünschter mittlerer Teilchengröße herstellen kann. Besonders deutlich zeigt dies Fig. 3.

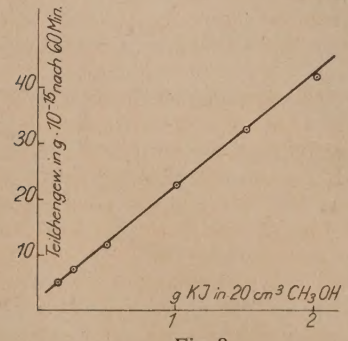


Fig. 3

In Fig. 3 sind die Teilchengewichte der Aerosole nach einer Lebensdauer von 60 Min. in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung wiedergegeben.

Durch Veränderung der versprühten Menge der Lösung hat man weiter die Möglichkeit, die Raumkonzentration (d. h. die Teilchenzahl/cbm) zu variieren. Allerdings ändert sich dann das Anfangsteilchengewicht mit der Vergrößerung der Teilchenzahl sehr rasch infolge Aggregation.

Sprühversuche mit Kaliumjodid in Äthanollösungen zeigten gegenüber den entsprechenden Versuchen mit Methanollösungen keine Unterschiede.

V. Einfluß der Konzentration der Lösung auf die Haltbarkeit und die Teilchengewichtsverteilung bei Sprühaerosolen.

Bei den durch Fig. 2, Kurve 15, 16, 17, wiedergegebenen Versuchen scheint nach einem anfänglichen, schwachen Anstieg das mittlere Teilchengewicht wieder kleiner zu werden, und zwar wird diese Erscheinung mit Zunahme der Konzentration der Lösung stärker. Da man wegen der beschränkten Löslichkeit von Kaliumjodid in Methanol höher konzentrierte Lösungen nicht herstellen und versprühen kann, diesem Konzentrationseffekt aber näher nachgegangen werden mußte, zogen wir zu den weiteren Versuchen flüssiges Schwefeldioxyd, in dem sich Kaliumjodid überaus reichlich löst, als Lösungsmittel heran.

Wie Fig. 4 erkennen läßt, wird dieser Effekt in der Tat mit zunehmender Konzentration der Lösung immer stärker. Bei der 40proz. Kaliumjodidlösung (Kurve 7, 8) scheint das mittlere Teilchengewicht sofort nach Beginn des Versuches kleiner zu werden.

Es ist natürlich ausgeschlossen, daß das Einzelteilchengewicht eines Kaliumjodid-Aerosols

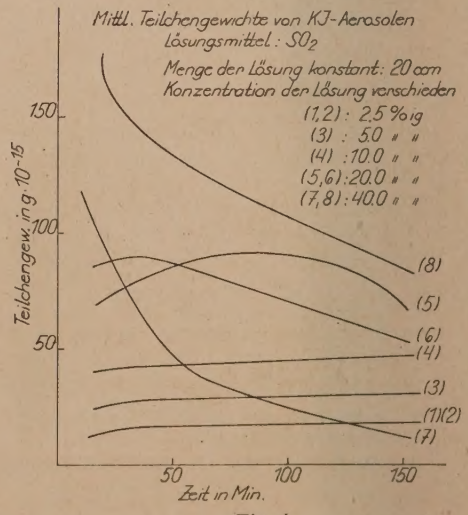


Fig. 4

im Laufe der Zeit kleiner wird[5]). Der Abfall der Teilchengewichtskurven bei Verwendung konzentrierter Lösungen ist vielmehr folgendermaßen zu erklären:

Die Lösung wird zu ziemlich anisodispersen Tröpfchen zerstäubt, das Lösungsmittel verdampft rasch, und es entsteht ein entsprechend anisodisperses Aerosol. Die Form der Verteilungskurven (Teilchengewicht in Abhängigkeit von der Häufigkeit der Teilchengröße) am Anfang jedes Versuches ist durch die Art der Zerstäubung der Lösung gegeben. Die Zerstäubung der Lösung wird, wie wir (Seite 4) gesehen haben, durch Veränderung der Konzentration sicher nicht wesentlich geändert. Wir erhalten also, unabhängig von der Konzentration der Lösung, stets die gleiche Häufigkeitsverteilung der am Anfang entstehenden Tröpfchengrößen der Lösung.

Es sei angenommen, die Häufigkeitsverteilung der Tröpfchengrößen besäße die durch die Fig. 5 veranschaulichte Form:

Die Wahl der Gewichtseinheiten von Tröpfchen und Aerosolteilchen ist willkürlich, die anschließenden Folgerungen bleiben aber, wie leicht einzusehen ist, davon unberührt.

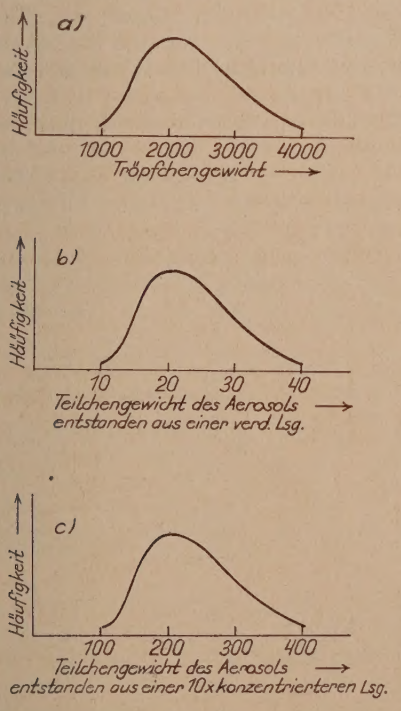


Fig. 5

Wir hätten also, wie aus Fig. 5a hervorgeht, neben dem am häufigsten vorkommenden Tropfengewicht 2000 außerdem auch unter anderem Tropfengewichte, die halb und doppelt so groß sind.

Versprüht man nun eine Lösung von Kaliumjodid, so erhalten wir nach dem Verdampfen des Lösungsmittels z. B. eine Häufigkeitsverteilung der Kaliumjodid-Teilchengewichte entsprechend Fig. 5b, bei einer zehnfach konzentrierteren Lösung eine Verteilung entsprechend Fig. 5c. Die Breite der Kurven und damit absolut gemessen der Abstand der schwersten und leichtesten Teilchen ist also direkt proportional der Konzentration der Lösung, d. h. mit zunehmender Konzentration der Lösung wächst bei durch Sprühverfahren hergestellten Aerosolen zwangsläufig die Anisodispersität[6]).

Um den raschen Konzentrationsabfall bei den Versuchen mit den konzentrierten Lösungen erklären zu können, muß man aber annehmen, daß die Verteilungskurve noch bedeutend breiter ist, als in Fig. 5 schematisch veranschaulicht wurde. Ist bei den Sprühversuchen das Verhältnis der Tropfenradien beispielsweise 1:10, so verhalten sich die Sedimentationsgeschwindigkeiten der Aerosole (berechnet nach der *Stokes*'schen Formel) wie 1:100 und die Teilchengewichte bereits wie 1:1000.

Je höher also die Konzentration der versprühten Lösung gewählt wird, desto rascher nimmt die Konzentration des Aerosols wegen der damit verbundenen größeren Ungleichteiligkeit ab.

Diesen Überlegungen entsprechen auch die Versuchsergebnisse mit den Kaliumjodid-Aerosolen aus Schwefeldioxydlösung, wie die Fig. 6 zeigt. In Fig. 6 ist die Haltbarkeit (Ausbeute in Prozenten der versprühten Menge Kaliumjodid nach 15 und 150 Min.) von Kaliumjodid-Aerosolen in Abhängigkeit von der Konzentration der versprühten Schwefeldioxydlösungen wiedergegeben.

Die Sedimentationsgeschwindigkeit von Aerosolteilchen mit den aus der Fig. 4 zu entnehmenden mittleren Teilchengewichten reicht bei weitem nicht aus, um eine Konzentrationsabnahme des Aerosols während der ersten Stunden verständlich zu machen. Die obere Grenze der Nebel-

[5]) Gerade wegen seines minimalen Dampfdruckes und seiner Beständigkeit äußeren Einflüssen gegenüber ist Kaliumjodid als Aerosolsubstanz gewählt worden.

[6]) Das relative Verhältnis vorkommender Teilchengewichte bleibt zwar ungeändert; doch steigt der absolute Betrag in den Teilchengewichten mit der Konzentration.

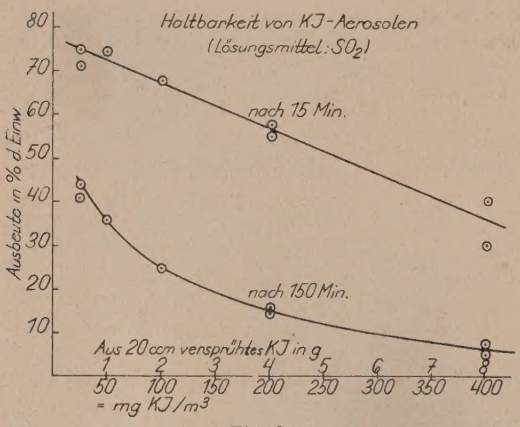


Fig. 6

schicht lag 1,73 m über der Stelle, an der zur Konzentrationsbestimmung und Zählung abgesaugt wurde. Unter der Voraussetzung, daß die Stokes'sche Formel[7]) für die Sedimentationsgeschwindigkeit von Aerosolen gültig ist, brauchten Kaliumjodidteilchen von $200 \cdot 10^{-15}$ g über 10 Stunden, um diese Höhe zu durchfallen. Erst nach dieser Zeit dürfte sich eine Konzentrationsabnahme bemerkbar machen, da bis zu diesem Zeitpunkt die aus der Höhe der Absaugstelle sedimentierenden Teilchen immer wieder durch solche Teilchen ersetzt werden, die aus größeren Höhen herabsinken. Das Aerosol muß also recht anisodispers sein. Wenn eine merkliche Konzentrationsabnahme durch Sedimentation grober Teilchen nach etwa 15 Minuten zustande kommen soll, so müssen ihre Einzelteilchengewichte ca. das 1000fache des gefundenen mittleren Teilchengewichtes betragen; d. h. beim Zerstäuben der Lösung sind die Radienverhältnisse der entstehenden Tropfen mindestens um das 10fache verschieden.

Auf die Teilchenzahl hat die Sedimentation zunächst noch keinen starken Einfluß, so lange die Konzentration unter 4 g/20 ccm bleibt. Mit steigender Konzentration der Lösung wird aber die Anisodispersität des Systems so groß, daß schließlich, wie bei Versuchen (7, 8) in Fig. 6, schon die Ausbeute zu Beginn des Versuches und sogar die Teilchenzahl[8]) davon berührt wird.

Es ist natürlich klar, daß ein bedeutender Konzentrationsverlust auch beim Zusammenstoß von Teilchen mit den Wänden des Versuchsraumes zustande kommt. Um nämlich eine gleichmäßige Konzentrationsverteilung des Nebels im Raume zu erhalten, mußte bei sämtlichen Versuchen, wie schon erwähnt, die Raumluft gleichmäßig 5 Minuten lang nach dem Versprühen der Lösung gerührt werden. Von der Luftströmung wird sicher eine nicht unbeträchtliche Menge des Aerosols an die Wand geschleudert. Vielleicht werden die gröberen Teilchen davon stärker betroffen.

Auf die Teilchengewichtskurven (Fig. 4) wirkt sich die steigende Anisodispersität in folgender Weise aus: Bei kleineren Konzentrationen der Lösung, also bei kleinen mittleren Anfangsteilchengewichten und geringer Anisodispersität, überwiegt noch die Aggregation das Herausregnen der groben Teilchen. Die Teilchengewichte steigen also im Mittel noch an. Mit zunehmender Konzentration der Lösung spielt die Sedimentation der gröberen Teilchen eine immer größere Rolle. Nach anfänglichem schwachen Anstieg werden deshalb die mittleren Teilchengewichte kleiner (Fig. 4, Kurve 5, 6). Endlich überwiegt der Einfluß der Sedimentation den der Aggregation so stark, daß von Anfang an die mittleren Teilchengewichte rasch abfallen (Fig. 4, Kurve 7, 8).

Genau wie bei den Versuchen mit Schwefeldioxydlösungen (Fig. 4 und 6) fällt auch bei den Methanolversuchen (Fig. 2) die Haltbarkeit der Kaliumjodid-Aerosole mit steigender Konzentration der Lösung.

In Fig. 7 ist die Ausbeute in Prozenten der Einwaage nach einem Lebensalter der Aerosole von 150 Min. als Maß für die Haltbarkeit der

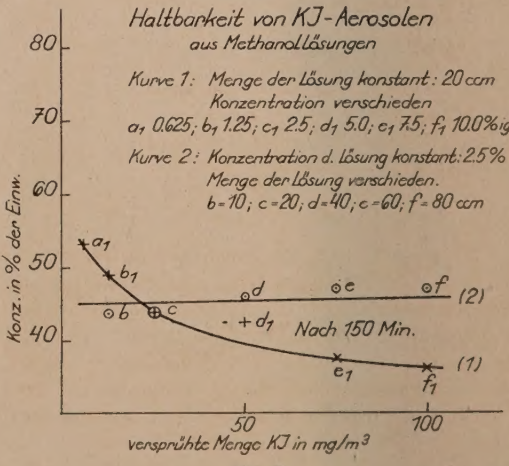

Haltbarkeit von KJ-Aerosolen
aus Methanollösungen
Kurve 1: Menge der Lösung konstant: 20 ccm
Konzentration verschieden
a_1 0.625; b_1 1.25; c_1 2.5; d_1 5.0; e_1 7.5; f_1 10.0% ig
Kurve 2: Konzentration d. Lösung konstant: 2.5%
Menge der Lösung verschieden.
b=10; c=20; d=40; e=60; f=80 ccm
Konz. in % der Einw.
Nach 150 Min.
(1)
(2)
versprühte Menge KJ in mg/m³

Fig. 7

[7]) Da die aus den versprühten Lösungen entstehenden Kaliumjodidteilchen vermutlich kompakte Kristalle bilden, kann man wohl in erster Näherung die Formel als gültig betrachten.

[8]) Die entsprechende Teilchenzahlkurve ist hier nicht wiedergegeben.

Kaliumjodid-Aerosole, die durch Versprühen von Methanollösungen erhalten wurden, in Abhängigkeit von der versprühten Menge Kaliumjodid wiedergegeben. Kurve (1) zeigt die Haltbarkeit der Kaliumjodid-Aerosole aus der Versuchsreihe, bei der stets dieselbe Menge Lösung (20 ccm) versprüht, die Konzentration der Lösung aber schrittweise erhöht wurde: Punkt $a_1 = 0{,}125$ g, $b_1 = 0{,}25$ g, $c_1 = 0{,}5$ g, $d_1 = 1{,}0$ g, $e_1 = 1{,}5$ g, $f_1 = 2{,}0$ g Kaliumjodid aus 20 ccm Methanol.

Die Anfangszahlen sind also, wie wir früher sahen, in dieser Reihe stets die gleichen, das mittlere Anfangsteilchengewicht steigt aber proportional der Konzentration (s. Fig. 1). Kurve (2) gibt die Haltbarkeit in der Versuchsreihe wieder, bei der die Konzentration der Lösung konstant auf 2,5 Proz. Kaliumjodid gehalten, dagegen die Menge der versprühten Lösung variiert wurde: Punkt b = 10, c = 20, d = 40, e = 60, f = 80 ccm Methanollösung. In dieser Reihe sind, wie wir früher feststellten, die Anfangsteilchengewichte stets die gleichen, die Anfangsteilchenzahlen dagegen steigen mit der Menge der versprühten Lösung (s. auch Fig. 2). Punkte, die über gleichem Abszissenabstand liegen, geben also die Haltbarkeit von Aerosolen aus Versuchen wieder, bei denen zwar die Raumkonzentration am Anfang des Versuches gleich war, bei denen sich aber Teilchenzahlen und Teilchengewichte so verhalten, daß das Produkt dieser beiden Größen stets gleich ist.

Es verhalten sich Anfangsteilchenzahlen zu Anfangsteilchengewichten von Aerosolen in Versuchen, die durch Punkte über gleichen Abszissenabständen charakterisiert sind, wie in Tabelle II angegeben.

Tabelle II.

Versuch	Anfangsteilchengewicht	Anfangsteilchenzahl
$b_1 : b$	$^1/_2 : 1$	$1 : ^1/_2$
$c_1 : c$	$1 : 1$	$1 : 1$
$d_1 : d$	$2 : 1$	$1 : 2$
$e_1 : e$	$3 : 1$	$1 : 3$
$f_1 : f$	$4 : 1$	$1 : 4$

Bei dem Punkt f_1 entsprechenden Versuch war also z. B. das Anfangsteilchengewicht viermal so groß wie bei Punkt f, die Anfangsteilchenzahl bei f_1 dagegen nur $^1/_4$ so groß wie bei f.

Wenn man nun annehmen könnte, die Nebel dieser Versuchsreihen wären vollkommen isodispers, dann erschiene das Aerosol f_1 gegenüber f um die Zeit gealtert, die dazu notwendig ist, damit durch Aggregation die bei f anfangs viermal so große Teilchenzahl auf ein Viertel sinkt und damit das Teilchengewicht auf das Vierfache ansteigt. Aus diesem Zeitvorsprung wäre also die bessere Haltbarkeit von f gegenüber f_1 zu erklären. Entsprechendes würde von d, d_1, e, e_1 und b, b_1 gelten.

Auf Seite 5 ist aber gezeigt worden, daß in unserem Versuchsraume eine Konzentrationsabnahme durch Sedimentation von Teilchen, die ein Einzelteilchengewicht von der Größenordnung der bei den Versuchen gefundenen mittleren Teilchengewichte besitzen, in unseren Versuchszeiten nicht zustande kommen kann. Die Unterschiede in der Haltbarkeit der durch gleiche Buchstaben gekennzeichneten Aerosole sind also nicht auf die verschiedene Größe ihrer mittleren Teilchengewichte zurückzuführen.

Der Verlauf der Kurve 2 widerspricht auch einer solchen Deutung. Die Aerosole der Kurve 2 haben, wie ausgeführt, zwar dasselbe Anfangsteilchengewicht, aber in Richtung der Abszisse steigende Anfangsteilchenzahlen. Mit Zunahme der Teilchenzahl wächst nun die Aggregationsgeschwindigkeit und damit das mittlere Teilchengewicht; d. h. die Haltbarkeit der Aerosole dieser Reihe müßte dann in derselben Richtung abnehmen. Das ist aber, wie Fig. 7, Kurve 2, zeigt, nicht der Fall. Die Haltbarkeit bleibt vielmehr im Laufe der Beobachtungszeit konstant.

Wie auf Seite 4 ausgeführt, kann eine Konzentrationsabnahme nur durch Sedimentation sehr grober Teilchen der durch Versprühen von Lösungen entstandenen anisodispersen Aerosole erklärt werden. Weiter wurde gezeigt, daß die Anisodispersität von Sprühnebeln bei Konzentrationserhöhung der Lösung stark ansteigt (Seite 5).

Bei den Versuchen der Kurve 2 ist aber die Konzentration der Lösung stets die gleiche, folglich auch die Anisodispersität dieser Aerosole und der durch Heraussedimentieren grober Teilchen bedingte prozentuale Konzentrationsabfall. Entsprechend findet man auch immer dieselbe Haltbarkeit.

Bei den Versuchen der Kurve 1 dagegen ist zwar die Menge der versprühten Lösung die gleiche, ihre Konzentration aber wächst in Richtung der Abszisse und damit auch die Anisodispersität dieser Aerosole. Deshalb steigt auch mit zunehmender Konzentration der Lösung der prozentuale Konzentrationsverlust durch Heraussedimentieren der in stärkerem Maße vorhandenen groben Teilchen.

Nach diesen Ausführungen ist es klar, daß allein die Angabe eines mittleren Teilchenge-

wichtes bei Sprühnebeln, namentlich bei solchen, die aus konzentrierten Lösungen hergestellt wurden, für das System nicht ausreichend ist und seine Eigenschaften nicht treffend charakterisieren kann[9]). Wesentlich zur Charakterisierung solcher Systeme sind vielmehr Angaben über die Konzentration der versprühten Lösung und die Zerstäubungsart.

Zusammenfassung.

Durch Versprühen von Kaliumjodid-Lösungen wurden Aerosole erzeugt. Es ließen sich reproduzierbare Aerosole herstellen, bei denen man

1. durch Konzentrationsänderung der Lösung gewünschte mittlere Teilchengewichte,

2. durch Änderung der Menge der versprühten Lösung gewünschte Anfangsteilchenzahlen erhalten konnte.

Die Anisodispersität von Sprühnebeln ist so groß, daß Teilchen mit zehnfach größeren bzw. kleineren Radien als den mittleren noch in merklicher Menge vorhanden sind. Wie gezeigt werden konnte, entsteht aus jedem Tropfen der versprühten Lösung ein Aerosolteilchen. Die Anisodispersität wächst daher mit steigender Konzentration der Lösung, und demzufolge nimmt die Stabilität von Sprühnebeln mit Zunahme der Konzentration der Lösung ab.

[9]) Siehe dazu auch: N. Fuchs und I. Petrianow, Kolloid-Z. **65**, 171 (1933).

Ramanspektroskopische Untersuchungen.

12. Mitteilung.[1])

Beiträge zur Kenntnis der Konstitution der Säuren der Elemente der 5. Gruppe des periodischen Systems. (III)

Versuche zur Herstellung und Konstitutionsermittlung der Orthosalpetersäure.

Von A. Simon.

Nach Versuchen von H. Höppner.[2])

(Eingegangen am 30. Juli 1938.)

(Aus dem Institut für anorganische und anorganisch-technische Chemie der Techn. Hochschule Dresden.)

1. Einleitung und Literaturübersicht.

Bekanntlich zeigen die Spitzenelemente einer homologen Gruppe im periodischen System gewisse Abweichungen von der sonst vorhandenen weitgehenden Analogie ihrer Verbindungen. Diese Abweichung besteht unter anderem in der 4. und 5. Gruppe darin, daß die Mannigfaltigkeit der Säuren bei Si und P bei den entsprechenden Spitzenelementen C und N nicht vorhanden ist, und die Säuren der letzteren beiden nur in der Metaform beschrieben sind. Jedoch ist bei der Salpetersäure schon lange ein Monohydrat bekannt, das wohl zuerst von Pickering[3]) 1893 gefunden wurde. Da dieses Hydrat in der Brutto-Zusammensetzung der Orthosalpetersäure entspricht, wurde die Vermutung geäußert, daß dieses Hydrat unter gewissen Umständen als wirkliche Orthosäure auftreten könnte. Erdmann[4]) bejaht ihre Existenz, während Küster und Kremann[5]) an Hand von Gefrierpunktsmessungen an Salpetersäure—Wasser-Gemischen und Verfolgung der Kontraktion solcher Gemische, sowie durch Messung der spezifischen Leitfähigkeit von Gemischen molarer Zusammensetzung ($HNO_3 + H_2O$) folgerten, daß die fragliche Substanz nur in Form des Monohydrates $HNO_3 \cdot H_2O$ existiere und selbst bei —16° noch teilweise vorläge.

Auch in den zahlreichen Arbeiten von Hantzsch[6]), Schäfer[7]) und Mitarbeitern finden

[1]) A. Simon und F. Fehér, Z. Elektrochem. **41**, 290 (1935); **42**, 688 (1936); Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 214 (1936); Z. anorg. allg. Chem. **230**, 289 (1937), 308; F. Fehér und G. Morgenstern, Z. anorg. allg. Chem. **232**, 169 (1937); F. Fehér, Z. Elektrochem. **43**, 663 (1937); A. Simon, Forschung u. Fortschritte **13**, 315 (1937); Research and Progress IV, 78 (1937); Chem.-Ztg. **62**, 69 (1938); 11. Mitteilung A. Simon, Z. angew. Chem. (im Druck).

[2]) Die ausführlichere Darstellung der Versuchsergebnisse finden sich in der Diplomarbeit von H. Höppner (Dresden 1936).

[3]) S. U. Pickering, J. chem. Soc. London **63**, 436 (1893); Chem. News **66**, 279 (1893).

[4]) H. Erdmann, Z. anorg. allg. Chem. **32**, 431 (1902); s. a. H. Erdmann, Lehrb. d. anorg. Chem., 5. Aufl. (Braunschweig 1910), S. 186.

[5]) F. W. Küster und R. Kremann, Z. anorg. allg. Chem. **41**, 1 (1904).

[6]) A. Hantzsch und Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 941 (1925); **60**, 1933 (1927); **61**, 1328 (1928); Z. Elektrochem. **31**, 167 (1925); **30**, 397 (1924); Z. anorg. allg. Chem. **205**, 163 (1932); **204**, 193 (1932); Z. physik. Chem., Abt. A **149**, 161 (1930); **134**, 413 (1928); Z. Elektrochem. **29**, 221 (1923); s. a. F. Hein, Z. Elektrochem. **42**, 1 (1936).

[7]) K. Schäfer, Z. wiss. Photogr. **8**, 212 (1910); **17**, 193 (1918); Z. Elektrochem. **21**, 181 (1915); Z. anorg. allg. Chem. **97**, 285 (1916).

sich keine Anhaltspunkte für eine Orthosäure. Diese Forscher zeigen auf Grund von Absorptionsmessungen, daß die wasserfreie Säure als Pseudosäure $NO_2 \cdot OH$ vorliegt und nehmen an, daß die Salpetersäure zu $(HNO_3)_2$ assoziiert (Autosolvate) und sich teilweise in ionogene Acidiumsalze, in diesem Falle das Nitracidiumnitrat $[(OH)_2NO]^+ + [NO_3]^-$ umlagert, welches auf Wasserzusatz zerfällt. Bei einem Gehalt von 1 Mol H_2O auf 1 Mol HNO_3 soll dieses Nitrat ganz verschwunden sein. Die weitere Wasserzugabe bedingt erneute Umlagerung, so daß der ganze Vorgang den folgenden Formeln entsprechend, $O_2N \cdot OH + H_2O \rightleftarrows O_2N \cdot OH \cdots H_2O \rightleftarrows O_3N \cdot OH_3 \rightleftarrows [O_3N]^- + [OH_3]^+$ schließlich zum Hydroxoniumsalz führt, welches ionisiert. Mithin existiert die echte Säure $H[NO_3]$ nur in verdünnter Lösung. Nachdem es nun E. Zintl und Mitarbeitern[8]) in letzter Zeit gelungen ist, Alkalisalze der Orthosalpetersäure herzustellen, war es naheliegend, auch die Frage nach der Existenz der freien Säure erneut anzugehen. Zintl[8]) selbst hat bereits auf röntgenographischem Wege durch Vergleich von Pulveraufnahmen von Ammonnitrat mit dem Salpetersäuremonohydrat sowie mit kristallisierter wasserfreier Orthophosphorsäure eine Entscheidung über die Existenz der Orthosalpetersäure herbeizuführen gesucht. Wenn das Salpetersäuremonohydrat als Hydroxoniumsalz vorliegt, müßte es, — ebenso wie das Vollmer für das Hydroxoniumperchlorat und Ammoniumperchlorat zeigen konnte[9]) — im Diagramm dem Ammoniumnitrat ähneln. Das ist aber nicht der Fall. Wenn auch die Verschiedenheit der Gitter der fünf von ihm untersuchten Ammonnitratmodifikationen gegenüber dem Salpetersäuremonohydrat die Existenz eines Hydroxoniumnitrats unwahrscheinlich machen, so gelingt es ihm doch anderseits nicht, einen direkten Beweis für die Existenz der Orthosalpetersäure zu erbringen. Jedenfalls zeigt der Vergleich der Aufnahmen von wasserfreier o-Phosphorsäure mit der des Salpetersäuremonohydrates wenig Ähnlichkeit. Nun unterscheiden sich nach Zintl die in Kristallen dieser Säuren gefundenen Abstände N–O und P–O so weit, „daß mangelnde Analogie des Linienmusters nicht als Argument gegen die Existenz einer Orthosalpetersäure gelten kann." Und er schließt weiter, daß „nach den Pulverdiagrammen es nicht unwahrscheinlich ist, daß das Monohydrat der Salpetersäure die Struktur einer Orthosalpetersäure $H_3[NO_4]$ hat." Zu ähnlichen Ergebnissen kommt W. Biltz[10]) auf Grund von raumchemischen Überlegungen, nach denen das Salpetersäuremonohydrat wahrscheinlich als Orthosalpetersäure anzusehen ist. Da man nun mit Hilfe der Raman-Spektroskopie gerade über den räumlichen Aufbau des Moleküls Auskunft erhalten kann, haben wir die Frage nach der Existenz der Orthosalpetersäure nach dieser Methode zu klären gesucht. Ähnlich wie bei den Säuren des Phosphors[11]) würde das Auftreten der OH-Bande einen Entscheid über die Frage nach der Aci- oder Pseudoform erlauben. Der spektrale Ort der NO_2-Schwingungen ist aus Untersuchungen von Nitriten, organischen Nitroverbindungen und Salpetersäureestern hinreichend bekannt und ebenso ist man aus Untersuchungen an Nitraten über das Spektrum der NO_3-Gruppe unterrichtet. Eine NO_4-Gruppe müßte deshalb im Spektrum sofort zu erkennen sein, und wohl in Analogie zur PO_4-Gruppe hohe Symmetrie, also wahrscheinlich Tetraederkonfiguration, d. h. nach den Auswahlregeln von Placzek[12]) ein (linienarmes) Spektrum von 4 Linien aufweisen. Da wir von 100proz. Salpetersäure ausgingen, haben wir auch diese nochmals aufgenommen.

Über das Raman-Spektrum der Salpetersäure liegen mehrere Untersuchungen[13]) vor. Carelli, Pringsheim und Rosen[14]) untersuchten in wässerigen Lösungen und berichten über den Polarisationszustand der Linien. Die Mitteilung von Rao[15]) ist insofern interessant, daß, wie er bei der 65proz. Salpetersäure feststellt, die bandenartige Linie 3582 cm^{-1} mit wachsender Säurekonzentration intensiver wird. Er ordnet die Linien 958 cm^{-1}, 1312 cm^{-1} und 3319 cm^{-1} dem HNO_3-Molekül und die Linien 630 cm^{-1}, 689 cm^{-1} und 1050 dem Nitrat-Ion zu[16]). Nach

[8]) E. Zintl und W. Haucke, Z. physik. Chem., Abt. A **174**, 312 (1935); E. Zintl, W. Morawitz und G. Woltersdorf, Naturwiss. **23**, 197 (1935); Z. anorg. allg. Chem. **236**, 372 (1938); siehe dazu W. Biltz, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-phys. Kl. III, N. F. **1**, 95 (1935).

[9]) M. Vollmer, Liebigs Ann. **440**, 200 (1924).

[10]) Siehe dazu W. Biltz, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-nat. phys. Kl. III, N. F. **1**, 95 (1935).

[11]) A. Simon und F. Fehér, Z. anorg. allg. Chem. **230**, 289 (1937).

[12]) Placzek, Handbuch der Radiologie, 2. Aufl. Bd. 6, II (1934).

[13]) Diese Literatur ist zusammengestellt im Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, 5. Aufl., (1935), 3. Ergänzungsband, 2. Teil, S. 938.

[14]) A. Carelli, P. Pringsheim und B. Rosen, Z. Physik **51**, 511 (1928).

[15]) J. R. Rao, Nature **124**, 762 (1929); Proc. Roy. Soc., Ser. A **127**, 279 (1930).

[16]) Siehe dazu auch E. L. Kinsey, Physik. Rev. (2) **35**, 284 (1930); J. Nishi, Mem. Coll. Sci. Ser. A **13**, 59 (1930); Physik. Z. **32**, 212 (1931).

Woodward[17]) gehören die Linien 623 und 673 cm^{-1} nicht zum NO_3-Ion. Brunetti und Ollano[18]) finden bei einer Konzentration von 7 Mol HNO_3/L. neben NO_2OH auch $NO_2OH \cdot H_2O$, während sie unterhalb dieser Konzentration keine NO_2-Linien mehr wahrnehmen, in Übereinstimmung mit den Berechnungen von Hantzsch, der für 6 Mol HNO_3/L. nur noch 2 Proz. $NO_2 \cdot OH$ annimmt. Dadieu und Kohlrausch[19]) untersuchten 64proz. und zum erstenmal 100proz. Salpetersäure „in fast farblosem Zustande". Auf Grund von Analogieschlüssen aus Untersuchungen an organischen Nitrokörpern[20]) soll die 100proz. Säure nur in der Pseudoform $NO_2 \cdot OH$ vorliegen. Aus dem vollkommenen Fehlen der Nitratfrequenz 1038 cm^{-1} schließen sie, daß das Nitracidiumnitrat von Hantzsch höchstens in sehr geringer Menge vorhanden sein könne. Bei Nachuntersuchungen durch Médard und Volkringer[21]) wurden drei weitere Linien (1048, 1103, 1537 cm^{-1}) für die 99,8 proz. Säure gefunden. Aderhold und Weiß[22]) finden keine Anhaltspunkte für die Auffassung von Hantzsch, daß in wässeriger Lösung Säurehydrate vorliegen. Dagegen teilt Médard[23]) mit, daß bereits ein Gehalt von 0,5 Proz. Schwefelsäure eine neue Linie bei 1400 cm^{-1} hervorrufe. Schließlich ordnen Suß und Briner[24]), ebenso Chédin[25]) nach Untersuchungen von Salpetersäure—Salpetersäureanhydrid-Gemischen die Linien 1046 cm^{-1} und 1396 cm^{-1} dem N_2O_5 zu. Die folgende Zusammenstellung zeigt die bisher bekannten Frequenzen und ihre Zuordnung nach Landolt-Börnstein[25]).

$-NO_2$	$-NO_3^-$	$-NO_2$	$O \leftrightarrow H$
HNO_3 fl. = 610 671	919 1103 1294	1537 1665 1678	3385 cm^{-1}
J*) = 3 br 4	4 br o 6 sbr	o 3 br 2 br	Bde sbr
HNO_3 96 Proz. = 620 681	932 1050 1306	1537 1676	
HNO_3 65 Proz. = (450) 640 691	956 1050 1124 1308	1625 1680	
J = 1 3 4	4 br 8 o 6 br	0,5 1	

*) J = Intensität.

2. Präparatives und Apparatives.

Für die für unsere Untersuchungen benötigte 100proz. Salpetersäure war das Merck'sche Präparat „Acidum nitricum fumans pro anal." Ausgangsprodukt. Dieses wurde bei 40° durch längeres Durchleiten von Stickstoff von nitrosen Gasen[26]) befreit und nun mit Schwefelsäure (Verhältnis 2 HNO_3 : 3 H_2SO_4) im Hochvakuum in einer aus Jenenserglas überall verblasenen Apparatur bei Temperaturen bis maximal 30° C destilliert[27]). Dem letzten Kolben war ein mit flüssiger Luft gekühltes U-Rohr angeschmolzen, das mittels Schlauchverbindung mit einer Hg-Dampfstrahlpumpe in Verbindung stand und als Hg-Dampffalle usw. diente. In den mit Trockeneis (festem CO_2) gekühlten Vorlagen schlug sich das Destillat fest nieder. Nach der Destillation wurde der letzte Kolben beiderseitig abgeschmolzen und im Dunkeln in Trockeneis aufbewahrt. Die nach jeder Destillation vorgenommene Prüfung mit $BaCl_2$ auf H_2SO_4 und mit Kaliumjodid auf HNO_2 war stets negativ. Die Säurekonzentration schwankte zwischen 99,8 Proz.[28]) und 99,9 Proz. HNO_3.

Das Monohydrat wurde unter Eiskühlung

[17]) L. A. Woodward, Nature **126**, 58 (1930); Physik. Z. **32**, 212 (1931); **32**, 777 (1931).

[18]) R. Brunetti und Z. Ollano, Atti R. Accad. Sincei (Roma) Rend. (6) **13**, 52 (1931).

[19]) A. Dadieu und K. W. F. Kohlrausch, Naturwiss. **19**, 690 (1931); K. W. F. Kohlrausch, Der Smekal-Raman-Effekt (Berlin 1931) [Struktur der Materie, Bd. XII], S. 248 u. 376; Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 267 (1930); Ergänzungsband **1938**, S. 199.

[20]) A. Dadieu, K. W. F. Kohlrausch und F. Jahn, Mh. Chem. **58**, 428 (1931).

[21]) L. Médard und H. Volkringer, C. R. Acad. Sci. **197**, 833 (1933); **197**, 1221 (1933); **198**, 88 (1933).

[22]) H. Aderhold und H. E. Weiß, Z. Physik **88**, 83 (1934).

[23]) L. Médard, C. R. Acad. Sci. **198**, 1407; **199**, 1615 u. 421 (1934).

[24]) B. Suß und E. Briner, Helv. chim. Acta **18**, 378 (1935); J. Chédin, Ann. Chim. **8**, 243 (1937).

[25]) Landolt-Börnstein, Physikalisch-chem. Tabellen, 5. Aufl. (1935), 3. Ergänzungsband, 2. Teil, S. 938; J. Chédin und J. C. Pradier, C. R. Acad. Sci. **203**, 722 (1936); **202**, 1067, 220 (1936); J. Chédin, C. R. Acad. Sci. **201**, 552; **200**, 1397; **203**, 1509 (1935).

[26]) Es ist uns bei mehrfacher Destillation nitroser Säure im Hochvakuum mit H_2SO_4 nicht gelungen, eine völlig farblose Säure zu erhalten, so daß entgegen den Literaturangaben die Entfernung der nitrosen Gase notwendig ist. Geht man von 65 Proz. HNO_3 aus, so macht sich eine mehrmalige Destillation mit H_2SO_4 notwendig. G. Lunge und H. Ray, Z. angew. Chem. **4**, 165 (1891); A. Klemenc, Mh. Chem. **35**, 106 (1914).

[27]) Die Schwefelsäure war vorher auf dem Sandbade bis zum Auftreten von weißen Nebeln erhitzt worden. Oberhalb 30—35° resultiert ein gelbstichiges Destillat.

[28]) Dieser geringe H_2O-Gehalt rührt vom Umfüllen und Wägen an der Luft her.

durch Mischen dieser Säure mit Wasser im Verhältnis der Molekulargewichte (63 : 18) hergestellt. Das Titrationsergebnis schwankte bei den einzelnen Präparaten zwischen 77,68—77,80 Proz. HNO_3 (Theorie 77,78 Proz.).

Die Aufnahmen wurden mit dem G—H-Spektrographen der Firma Steinheil, München, in früher beschriebener Weise[29]) durchgeführt. Bei den Aufnahmen wurde mit drei verschiedenen Dispersionen gearbeitet.

Optik I Kollimatorobjektiv f = 650 mm Lichtstärke 1:10
Kameraobjektiv f = 250 mm Lichtstärke 1:3,5

Optik II Kollimatorobjektiv f = 195 mm Lichtstärke 1:3
Kameraobjektiv f = 119 mm Lichtstärke 1:1,9

Optik III Kollimatorobjektiv wie I
Kameraobjektiv f = 650 mm Lichtstärke 1:10

Als anregende Linie wurde das blaue Triplett 4358 Å (Blaufilter C von Zeiss) verwendet[30]). Platten: Agfa Isochrom 18/10° Din, Agfa Spektral Grün Rapid 18/10° Din, Agfa Spektral Grün Extra Hart 12/10° Din. Entwickler: Metol-Hydrochinon-Normal für Röntgenaufnahmen. Photometer: kleines Zeiss'sches (Selenzellen) Photometer[31]). Für die Einhaltung der tiefen Temperaturen haben wir uns der in Fig. 1 dargestellten Durchflußküvette[32]) oder einer intermittierenden Arbeitsweise bedient. Mit Hilfe eines Kryostaten nach Simon und Fehér[33]) wurde Alkohol auf der gewünschten Temperatur konstant gehalten und hierin die Küvette getempert. Sie wurde nun rasch in die Raman-Kammer geschoben, 30 Sek. belichtet und dann wieder gekühlt. Die insgesamt durch halbstündiges Belichten (ohne Filter) gewonnenen Spektren setzten sich also aus 30 Sek.-Stücken zusammen. Außer den normalen 45 ccm-Küvetten wurden für das kristallisierte Monohydrat eine 2 ccm-Küvette[34]) verwendet, wie Fig. 2 sie zeigt. Es erwies sich nämlich als außerordentlich schwierig, die Salpetersäure wie auch ihr Monohydrat in klaren Kristallen zu züchten. Nach vielen Fehlschlägen gelang es uns bei Temperaturen von höchstens 3° unter dem Schmelzpunkt glasklare Einkristalle herzustellen (bei HNO_3 bei —44° und bei $HNO_3 \cdot H_2O$ bei —41° C). Leider erwiesen sich diese als nicht haltbar. Nach $^3/_4$ bis 1 Stunde treten im Innern der Kristalle winzige Bläschen auf, die bald Risse und Sprünge hervorrufen und den Kristall optisch inhomogen machen. Diese Gasentwicklung und Bläschenbildung trat auch dann auf, wenn man den völlig klaren Kristall sofort auf die Temperatur der flüssigen Luft brachte und bei dieser Temperatur beließ. Die Erscheinungen waren dieselben, wenn man die Kristallisation in hochevakuierten (Hg-Dampfstrahlpumpe) und abgeschmolzenen Röhrchen vornahm. Sie entstanden selbst bei 9mal wiederholter Kristallisation und ebenso häufigem Auftauen des gleichen eingeschmolzenen Präparates immer wieder aufs neue. Die Identifizierung des Gases ist uns noch nicht gelungen, wird aber weiter versucht. Die Erscheinungen treten bei Salpetersäure und im gleichen Maße auch beim Monohydrat auf[35]). Weil die Kristalle bei der Kristallisation rascher in die Länge als in die

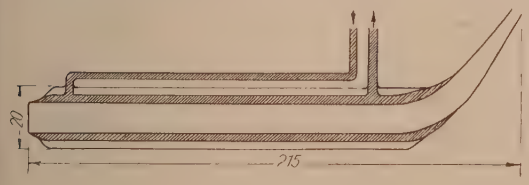


Fig. 1

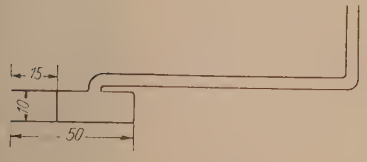


Fig. 2

[29]) A. Simon und F. Fehér, Z. Elektrochem. **41**, 290 (1935); **42**, 688 (1936); Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 214 (1936); Z. anorg. allg. Chem. **230**, 300 usw. (1937).

[30]) Gelegentlich wurde auch ohne Filter gearbeitet.

[31]) Da das Instrument bei Bedienung von Hand beim Drehen beim neuen Zufassen stets kleine Ausschläge gibt, haben wir einen mechanischen Antrieb mittels Motor und Kardanwelle gebaut, der bei verschiedenen Übersetzungen anwendbar ist. Die Schwankungen sind dann behoben. Zur Kontrolle unserer Photogramme haben wir einige Aufnahmen mit dem lichtelektrischen Photometer wiederholt; die Übereinstimmung war sehr gut.

[32]) Siehe dazu A. Reitz, Z. physik. Chem., Abt. B **38**, 275 (1937); Timm und Mecke, Z. Physik **94**, 1 (1935); A. H. Leckie und W. R. Angus, J. sci. Instrum. **12**, 22 (1935).

[33]) A. Simon und Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 568 (1927); F. Fehér, Z. Elektrochem. **38**, 53 (1932); A. Simon und Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 2173 (1928).

[34]) In allen Fällen wurden die Küvetten sofort nach der Füllung zugeschmolzen.

[35]) Herr Zintl teilte auf Anfrage mit, daß er bei seinen Röntgenaufnahmen an festem $HNO_3 \cdot H_2O$ bei längerer Belichtungszeit ebenfalls Gasblasen beobachten konnte.

Breite wuchsen, erwies es sich als vorteilhaft, in einer schmaleren Küvette zu kristallisieren und zu belichten. Bei dieser Küvette war der planparallele Abschluß gegen den Spalt um 15 mm nach innen verlegt (siehe Fig. 2), da der vordere Teil der Küvette in einem Metalltubus steckt und nicht belichtet wird, sondern nur Strahlung verschluckt. Die erzeugten Kristalle hatten meist eine Länge von 2 cm bei ~1 cm ⌀. Um hinsichtlich der Schichtlänge vergleichbare Aufnahmen von flüssiger Säure mit kristallisierter zu haben, wurden schließlich noch flüssige Säure und flüssiges Monohydrat in einer 2 cm langen Küvette belichtet. Die Konzentration an HNO_3 lag bei den wasserfreien Säuren nach der Titration zwischen 99,75 bis 99,9 Proz. und die des Monohydrates zwischen 77,68 und 77,80 Proz. Alle Säuren geben mit $BaCl_2$ keinerlei Fällung. Merkwürdig war das Auftreten einer ganzen Reihe von sehr schwachen Linien, deren Vorhandensein man nicht mit Sicherheit behaupten kann. Da wir hier z. T. mit sehr schmalen Küvetten arbeiteten, so war die Möglichkeit, daß Streulicht der Glasküvette trotz der Blenden in den Spektrographen gelangen konnte, nicht völlig auszuschließen. Wir ließen uns deshalb von der Firma Zeiss einen massiven Glasstab in normaler Küvettenform aus Küvettenglas herstellen und machten damit Aufnahmen.

3. Meßergebnisse und Diskussion.

Die Ergebnisse der Messungen an der 100proz. HNO_3 flüssig und fest, dem Monohydrat flüssig und fest und dem Glasstab sind in Tabelle I zusammengestellt, wobei vorausgeschickt sei, daß wir von den insgesamt etwa 30 Aufnahmen zum größten Teil auch Photogramme herstellten und auswerteten. Des weiteren wurde eine Sonderaufnahme mit Optik III (Filter C) gemacht, um festzustellen, ob die Linie 1678 cm^{-1} etwa bei Anwendung einer größeren Dispersion aufspaltet[36]). Das ist nicht der Fall. Wir haben 93 Stunden belichtet und die Säure alle 12 Stunden erneuert, um jede Gelbfärbung zu vermeiden. Bei den festen Substanzen haben wir wegen der Überstrahlung zum Teil die lichtstarke Optik II verwandt. Der besseren Übersicht halber sind die Ergebnisse des weiteren in Form der üblichen Strichzeichnungen in Fig. 3 zusammengestellt und ist eine Photometeraufnahme als Fig. 4 beigefügt.

Tabelle I.

HNO_3 flüssig	ν_1 570 611 Glas 5	ν_2 672 5,5	ν_3 768 0,5	ν_4 927 6	ν_5 1053 0,5		ν_6 1299 10	ν_7 1396 2	ν_8 1537 1	ν_9 1678 4 sbr	ν_{10} 3411 OH-Bde
$HNO_3 \cdot H_2O$ flüssig		ν_1 639 688 1 1,5		846 Glas	ν_3 946 2	ν_4 1045 1	1125 Glas	ν_5 1305 3		ν_6 1555 0,5	ν_7 1668 1	ν_8 3424 OH-Bde
HNO_3 fest			ν_1 779 0,5		ν_2 987 0,5	ν_3 1047 1,5	1110? Glas?	ν_4 1245 2	ν_5 1385 2			
$HNO_3 \cdot H_2O$ fest	550 Glas		ν_1 721 0,5	810 Glas	ν_2 927 0,5	ν_3 1050 3	1109? Glas?	ν_4 1224 2	ν_5 1388 2			
Glas	578		712	808	910	1030	1124	1233	1383			

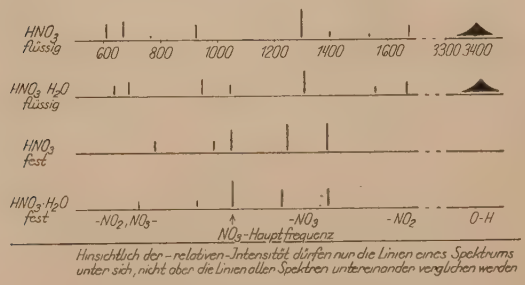


Fig. 3

Was zuerst die fraglichen Linien bei den Aufnahmen der wasserfreien Säuren sowohl wie bei denen der Hydrate anbetrifft, so zeigt der Vergleich mit den Aufnahmen am Glasstab, daß diese ausschließlich da auftreten, wo Glaslinien liegen. Wir führen sie deshalb (bei den langen Belichtungszeiten) auf einen Glasstreueffekt zurück[37]).

Wie Tabelle I und Fig. 3 zeigen, stimmen unsere Ergebnisse mit den Literaturangaben

[36]) Bei einer Aufnahme war die HNO_3 etwas gelblich gefärbt. Die Platte zeigte interessanterweise die Überlagerung des Raman-Spektrums durch ein Absorptionsspektrum (?), welches vermutlich von den in der zersetzten HNO_3 befindlichen nitrosen Gasen herrührte. Dabei zeigten sich bei 1678 cm^{-1} zwei Linien, die aber nach den obigen Messungen durch eine Überlagerung zustande gekommen sein mußten.

[37]) Wir haben mit dem Glasstab schon nach zehn Minuten die stärksten Linien (Glaslinien) anregen können.

(siehe die Zusammenstellungen S. 5) zwar im allgemeinen überein, jedoch ist die schwache Frequenz 446 cm^{-1}, die Dadieu und Kohlrausch[38]) bei der wasserfreien HNO_3 fanden, in unserem Spektrum nicht vorhanden, dagegen finden wir in Übereinstimmung mit Susz und Briner[39]), sowie Chédin[40]) und Médard und Volkringer[41]) die Frequenzen 1053 cm^{-1} und 1396 cm^{-1}, die wohl dem N_2O_5 zugehören dürften, d. h. daß die wasserfreie HNO_3 zum Teil in ihr Anhydrid zerfallen ist. In Übereinstimmung mit Dadieu und Kohlrausch[38]) fehlt die von anderer Seite beobachtete Frequenz 1103 cm^{-1} in unserem Spektrum, dagegen finden wir wie Médard und im Gegensatz zu Dadieu und Kohlrausch eine Linie bei 1537 cm^{-1} und die Linie 1678 cm^{-1} als nicht aufgespalten, auch nicht bei größerer Dispersion (siehe Fußnote 36). Die im Photogramm Fig. 4 nicht mehr mit aufgenommene OH-Bande ist sehr stark vorhanden und bestätigt die homöopolare Bindung des Wasserstoffs [Pseudosäure][42]).

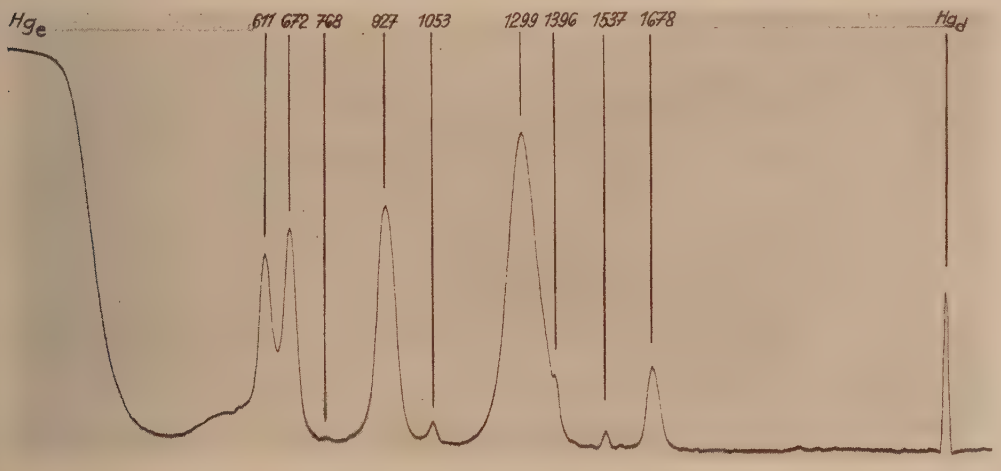


Fig. 4. HNO_3 100proz. flüssig mit Filter.

Die Salpetersäure kann nun als 5atomiges Molekül maximal 3n—6=9 Frequenzen aufweisen. Von den 10 mitgeteilten gehören zwei (1053 und 1396 cm^{-1}) nicht dem NO_2OH-Molekül an (N_2O_5), so daß 8 Linien verbleiben. Nach den Auswahlregeln kann das HNO_3-Molekül also höchstens eine zweizählige Symmetrieachse haben.

Für das Salpetersäuremonohydrat finden sich in der Literatur keine direkten Vergleichswerte, jedoch kann man solche durch Interpolation zwischen den im Landolt-Börnstein[43]) für 90proz. und 65proz. Salpetersäure angegebenen Werten schaffen. Man muß dann feststellen, daß die von Dadieu und Kohlrausch als unsicher bezeichnete Frequenz 1124 cm^{-1} in unserem Spektrum fehlt. Sie wird im Landolt-Börnstein[44]) für 65proz. und 100proz. Säure angegeben. Unklar erscheint, warum sie dann in der 90proz. fehlen soll. Dieselbe Unklarheit besteht hinsichtlich der Frequenz 1625 cm^{-1}. Die Frequenz 1555 cm^{-1} (in 100proz. und 90proz. Salpetersäure vorhanden) erscheint in der 65proz. HNO_3 nicht mehr. Unser Spektrum ordnet sich also hinsichtlich der Linien gut in die bisherigen Beobachtungen ein. Auch hinsichtlich der Intensitäten ist das der Fall, denn die Nitratfrequenzen 1045 cm^{-1} (in 65proz. HNO_3 die stärkste Linie) ist beträchtlich zurückgegangen und die NO_2-Linien herrschen vor, entsprechend der größeren Menge Pseudoform.

[38]) A. Dadieu und K. W. F. Kohlrausch, Naturwiss. **19**, 690 (1931); Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 267 (1930); Mh. Chem. **58**, 428 (1931).

[39]) B. Susz und E. Briner, Helv. chim. Acta **18**, 363, 368, 375, 378 (1935).

[40]) J. Chédin und Mitarbeiter, C. R. Acad. Sci. **200**,1397; **201**, 552 (1935); **202**, 220, 1067; **203**, 722, 1509 (1936).

[41]) L. Médard und H. Volkringer, C. R. Acad. Sci. **197**, 833; **198**, 88 (1933); **199**, 1615 (1935).

[42]) C. S. Venkateswaran, Proc. Ind. Acad. Sci. Sect. A **4**, 174—185 (1936), schließt aus Polarisationsmessungen auf pyramidale Struktur für das Pseudosäuremolekül NO—$N^+\langle^{O^-}_{O}$. Mit der Verdünnung und Dissoziation soll es sich in eine ebene Form umlagern.

[43]) Landolt-Börnstein, loc. cit.

Wendet man sich nun der eingangs aufgeworfenen Frage nach der Existenz einer Orthosalpetersäure zu, so muß man feststellen, daß die Unterschiede in den Spektren der 100 proz. HNO_3 und dem Monohydrat sehr gering sind. Abgesehen von den dem N_2O_5 zugehörenden Frequenzen, die im Monohydrat verständlicherweise verschwunden sind, und dem andeutungsweisen Auftreten der bekannten Haupt-NO_3-Frequenz 1045 cm^{-1} im Monohydrat ist völlige Übereinstimmung vorhanden. Das Vorhandensein der Wasserbande beweist, daß die „Ortho-Salpetersäure" mindestens nicht in der Aciform $H_3[NO_4]$ vorliegen kann, da ionogene Bindungen im Raman-Effekt inaktiv sind; der Wasserstoff muß also homöopolar gebunden sein.

Aber auch die Pseudoform $O{=}N{<}^{OH}_{OH}_{OH}$ muß verneint werden, denn für ein solches Molekül wäre wegen seiner Symmetrie ein wesentlich linienärmeres Spektrum zu erwarten. Vor allem müßte sich ein solches Spektrum grundlegend von dem der 100proz. Säure unterscheiden, weil NO_3- und NO_2-Frequenzen in einem Spektrum von Ortho-Salpetersäure nicht zu erklären wären. Nun ist aus anderen Untersuchungen bekannt[44]), daß in der homogenen Schmelze fester Stoffe kurz oberhalb ihres Schmelzpunktes das Kristallgitter sich noch eine Zeitlang erhält. Die Überlegung, daß zur Überführung des Monohydrates in die Orthosäure vielleicht der Weg über den kristallisierten Zustand nötig sei, ließ uns deshalb auch Aufnahmen bei tieferer Temperatur und knapp oberhalb des Schmelzpunktes bei —44° bzw. —41° durchführen. Dabei ändern sich die Spektren bis auf geringfügige Linienverschiebungen von einigen reziproken Zentimetern, nicht. Wiederholtes Kristallisieren und Wiederschmelzen hat keinen Einfluß auf das Spektrum, wenn man das Erscheinen von zwei recht unsicheren, schwachen Frequenzen bei 767 cm^{-1} und 1439 cm^{-1} vorläufig unberücksichtigt läßt.

Aus all diesen Versuchen ergibt sich, daß sich die Existenz der Orthosalpetersäure für den flüssigen Zustand mit großer Sicherheit verneinen läßt. Offen blieb die Frage ihrer Existenz im festen Zustand.

Und tatsächlich ergeben die Aufnahmen der kristallisierten Substanzen ein von dem der flüssigen ganz abweichendes Spektrum (Tabelle I und Fig. 3). Jedoch läßt sich ganz allgemein sagen, daß ebenso wie sich die Spektren der flüssigen, wasserfreien Salpetersäure und des flüssigen Monohydrates sehr ähneln, so auch die der beiden Substanzen im kristallisierten Zustand. Leider vertragen diese zuerst homogenen Einkristalle keine lange Belichtungszeit. Sie werden rissig und bekommen Blasen. Der Erfolg ist dann ein allgemeines Schwärzen der Platte infolge Reflexion an den Rissen und Bläschen, so daß im kontinuierlichen Untergrund alle Einzelheiten und Linien verlorengehen.

Im günstigsten Falle haben wir 30 Minuten, sonst zwischen 3 und 15 Minuten belichten können, ohne daß der Untergrund zu stark wurde. Leider reicht diese Zeit auch bei der sehr lichtstarken Optik II nicht aus, um die OH-Bande anzuregen, oder zumindest war der kontinuierliche Untergrund nach kurzer Zeit bereits so stark, daß sie nicht mehr festgestellt werden konnte. Ihr Auftreten oder Fehlen können wir deshalb nicht entscheiden, ebenso wie wir nicht mit Sicherheit ausschließen können, daß sich durch den recht starken Untergrund noch andere Linien der Feststellung entzogen. Wesentlich ist aber, daß die charakteristischen NO_2-Frequenzen um 600 cm^{-1} und um 1600 cm^{-1}, die in den flüssigen Säuren sehr stark auftraten, in den Spektren der kristallisierten Säuren völlig fehlen. Dagegen ist die Nitratfrequenz 1047 cm^{-1} (bei HNO_3 krist.) und 1050 cm^{-1} (beim Monohydrat) bei beiden stark vorhanden und beim Monohydrat (s. Fig. 3) sogar die stärkste des ganzen Spektrums geworden. Aus der starken Betonung der Nitratfrequenzen und dem völligen Fehlen der charakteristischen NO_2-Frequenzen darf man wohl schließen, daß bei der Kristallisation, sowohl bei der wasserfreien Säure wie dem Monohydrat eine Umlagerung in die Aci-Form erfolgt, so daß der Kristall ein Ionengitter aufweist. Berücksichtigt man fernerhin, daß in den festen, wasserfreien Nitraten die in Tabelle II nach Landolt-Börnstein mit den gefundenen Linien der kristallisierten Säuren zusammengestellten Frequenzen auftreten[45]), so wird diese Auffassung noch sehr gestützt. Das Erscheinen von zwei weiteren Frequenzen in unseren Spektren zwischen 900 und 1300 cm^{-1} ändert an der allgemeinen Übereinstimmung nichts, um so mehr als anzunehmen ist, daß das Proton in den festen Säuren die NO_3-Gruppe viel

[44]) J. D. Bernal und R. H. Fowler, J. chem. Physics **1**, 515 (1933), fanden z. B., daß fl. H_2O knapp unterhalb des Schmelzpunktes tetraedrische Koordination zeigt und sich die Moleküle zu tridymitähnlich geordneten Schwärmen zusammenlagern, während für Eis eine dem Tridymit sehr ähnliche Struktur sichergestellt ist. Siehe dazu E. Hertel, Z. angew. Chem. **49**, 197 (1936).

[45]) Die Meßgenauigkeit ist bei dem starken Untergrund nur etwa 5—10 cm^{-1}.

Tabelle II.

Feste Nitrate	$\Delta\nu =$	711 (0)			1048 (6)		1342 (2)		cm^{-1}
HNO_3 100 Proz. fest	$\Delta\nu =$		779 (0,5)	987 (0,5)	1047 (1,5)		1245 (2)	1385 (2)	cm^{-1}
$HNO_3 \cdot H_2O$ fest	$\Delta\nu =$	721 (0,5)	927 (0,5)		1050 (3)	1224 (2)		1388 (2)	cm^{-1}

stärker deformieren und verzerren wird als etwa ein Alkalielement. Hiermit stimmt überein, daß Ananthakrishnan[46]) in den festen Nitraten der 2- und 3-wertigen Metalle[47]) die Frequenzen um 700 cm^{-1} und um 1350 cm^{-1} in zwei oder mehrere Komponenten aufgespaltet findet und bei Cu- und Bi-Nitrat sogar die Linie 1050 cm^{-1} in zwei gut getrennten Komponenten erscheint, wobei das $Cu(NO_3)_2 \cdot 3\,H_2O$ ein Spektrum mit 8 Linien zwischen 700 und 1500 cm^{-1} liefert. Hier dürfte das große, elektrische Feld des kleinen Cu^{++}-Kations (ähnlich bei Bi^{+++}) die NO_3-Gruppe sehr stark deformieren und verzerren, ähnlich wie das Proton in der HNO_3, wodurch in beiden Fällen die Linienvermehrung gegenüber den normalen drei Nitratfrequenzen ihre Erklärung findet. Berücksichtigt man schließlich noch, daß die Frequenzen um 900 und 1200 cm^{-1} auch bei einigen Nitraten sogar in Lösung beobachtet wurden —, so die 900er Frequenz bei NH_4-, Na-, Al-, La-, Ce- und Bi-Nitrat und die 1200er Frequenz bei Al- und Bi-Nitrat —, so wird man das Auftreten der Frequenzen 987 und 1243 bei der HNO_3 und 927 und 1224 beim Monohydrat nicht als Argument gegen das Vorliegen von NO_3-Gruppen, sondern als mit dieser Molekülform durchaus verträglich, deuten können. Die Ähnlichkeit der Spektren[48]) der beiden kristallisierten Substanzen (HNO_3 und $HNO_3 \cdot H_2O$) untereinander, und ihre Ähnlichkeit mit den Nitraten läßt deshalb den Schluß zu, daß alle drei einen ähnlichen molekularen Aufbau besitzen, der wegen der hohen Linienzahl von (mindestens) 5 Linien keine Tetraedersymmetrie (höchstens 4 Linien) mehr haben kann, wie sie z. B. das Spektrum der o-Phosphorsäure[49]) (4 Linien) aufweist. Man wird deshalb auch für den festen Zustand das Vorhandensein einer Orthosalpetersäure verneinen können. Jedoch ist zu schließen, daß die im flüssigen Zustand Pseudosäuren bildenden Moleküle der Salpetersäure und ihres Monohydrates beim Übergang in den festen Zustand sich in die Aciform $H \cdot [NO_3]$ und $[H \cdot H_2O]^+[NO_3]^-$ umlagern. Diese Ergebnisse zeigen, daß man die im flüssigen Zustand gewonnenen Ergebnisse nicht ohne weiteres auf den festen Zustand übertragen darf.

[46]) R. Ananthakrishnan, Curr. Sci. **5**, 421 (1937).

[47]) Nach Ananthakrishnan sind Nitrate der 2- und 3-wertigen Metalle kristallwasserhaltig.

[48]) Wir haben von der 100proz. HNO_3 ebenso einer 90proz. und von dem Monohydrat Debye-Aufnahmen gemacht. Die Präparate waren leider sehr grob kristallin und deshalb die Filme schwer zu vermessen. Das Monohydrat zeigt mehr Linien als die wasserfreie Säure, jedoch sind alle Linien der letzteren mit Monohydrat-Linien zur Deckung zu bringen.

Zusammenfassung.

Es wurden 100proz. HO_3N und ihr Monohydrat dargestellt und ramanspektroskopisch untersucht. Dabei wurden die bereits bekannten Frequenzen der wasserfreien HNO_3 im wesentlichen bis auf kleine Abweichungen bestätigt. Die 100proz. HNO_3 bildet NO_2OH-Moleküle und ist zum Teil in ihr Anhydrid N_2O_5 zerfallen. Das Salpetersäuremolekül hat höchstens eine 2-zählige Symmetrieachse.

Das Spektrum des Monohydrats (auch kurz oberhalb der Schmelztemperatur) ist dem der wasserfreien HNO_3 so ähnlich, daß die Existenz einer Orthosalpetersäure für den flüssigen Zustand ausgeschlossen werden kann.

Auch im kristallisierten Zutsand sind die Spektren von Salpetersäure und ihrem Monohydrat sehr ähnlich, aber von ganz anderem Typ als im flüssigen Zustand. Es kann die Umwandlung der Pseudoformen $NO_2 \cdot OH$ und $NO_2 \cdot OH \cdot H_2O$ in $H[NO_3]$ und $[H \cdot H_2O][NO_3]$ beim Übergang flüssig/fest wahrscheinlich gemacht und auch für den festen Zustand die Existenz der Orthosalpetersäure verneint werden.

[49]) A. Simon, Z. angew. Chem. **49**, 320 (1936); A. Simon und F. Fehér, Z. anorg. allg. Chem. **230**, 289 (1937).

Zur Kenntnis der Konstitution der verdünnten Seifenlösungen.

II. Die kristallinen Abscheidungen.

Von P. Ekwall (Åbo, Finnland). (Eingegangen am 26. Juli 1938.)

In einer früheren Arbeit [1]) wurde gezeigt, daß in den verdünnten Seifenlösungen Trübungserscheinungen innerhalb zwei verschiedenen Konzentrationsgebieten vorkommen. Die trübende Substanz besteht zwar in beiden Bereichen aus Hydrolyseprodukten, aber aus solchen verschiedener Art. Aus mehreren Tatsachen ist hervorgegangen, daß die bei größerer Verdünnung auftretende Trübung durch abgeschiedene Fettsäure, diejenige bei höherer Konzentration durch saure Seife verursacht wird. Es schien erwünscht, die Verschiedenartigkeit dieser Substanzen noch durch direkte mikroskopische Beobachtung zu bestätigen und durch eine solche Untersuchung neue Beiträge zur Charakterisierung der abgeschiedenen Hydrolyseprodukte herbeizuschaffen. Besonders wichtig schien es außerdem, die Zusammensetzung der festen sauren Seifen analytisch festzustellen und ihre Umwandlung bei Temperaturerhöhung näher zu studieren. Über Untersuchungen dieser Art wird in der vorliegenden Abhandlung berichtet. Außerdem werden Beobachtungen über das Auftreten von Kristallen neutraler Seife in den Seifenlösungen mitgeteilt.

1. Mikroskopische Untersuchung der verdünnten Seifenlösungen.

Die Untersuchung wurde mit einem Mikroskop ausgeführt, an dem, um Beobachtungen bei verschiedenen Temperaturen zu ermöglichen, ein Heiztisch nach Kofler und Hilbek angebracht worden war. Mit dieser Einrichtung wurde sowohl das Verhalten der in den Lösungen suspendierten, wie dasjenige der abfiltrierten und getrockneten trübenden Substanz beim Erwärmen untersucht. In einzelnen Fällen wurden auch Beobachtungen zwischen gekreuzten Nikols gemacht[2]).

Natriumlaurat. In den Natriumlauratlösungen treten bei Zimmertemperatur kristalline Abscheidungen etwa oberhalb 0,004 m auf. Die mikroskopische Untersuchung zeigt, daß die abgeschiedene Substanz bis zu etwa 0,0065 n hinauf aus dünnen rhombischen Kristalltafeln besteht (Fig. 1). Die abfiltrierte und über Phosphorpentoxyd getrocknete Substanz schmilzt, unter dem Mikroskop erhitzt, bei 43—45°. Auch in der Mutterlösung erhitzt, schmelzen die Kristalle bei etwa derselben Temperatur, und zwar zu isotropen Öltropfen.

Durch ihren Schmelzpunkt ist die betreffende Substanz als freie Laurinsäure (Schmelzpunkt 43,6°) genügend charakterisiert.

Schon in der 0,0065 n Lösung treten einzelne Kristalle anderer Form auf, um dann bei höherer Konzentration die einzigen zu werden. Sie bestehen aus dünnen Stäbchen oder Bändern mit parallelen Rändern; bisweilen sind sie recht lang und gebogen oder sogar spiralförmig gedreht. Die Kurzseiten der Bänder sind oft in Fransen aufgefasert. Diese Bandkristalle können auch in zwillingartigen Bildungen oder in noch komplizierteren Aggregationen auftreten (Fig. 2). Die abfiltrierten und über Phosphorpentoxyd getrockneten Kristalle zerfallen unter teilweisem Schmelzen bei 60—61°. Vollständig klar wird die Schmelze erst bei bedeutend höherer Temperatur (etwa 120—130°) [3]).

Sowohl das Aussehen der Kristalle wie ihr Verhalten beim Erwärmen zeigt also, daß die betreffende Substanz nicht aus freier Fettsäure besteht. Verfasser hat schon früher gezeigt, daß die trübende Substanz des betreffenden Konzentrationsgebietes saures Laurat ist. Dies wird durch im folgenden Abschnitt mitgeteilte Analysen bestätigt.

Auch Natriumlauratlösungen, zu denen Laurinsäure zugesetzt worden ist, enthalten die beiden obigen Kristallarten; ihre Menge ist aber bei allen Verdünnungen größer und die obere Konzentrationsgrenze, die „Grenzkonzentration", bis zu welcher die rhombischen Tafeln in den Lösungen noch auftreten, wird in Richtung höherer Werte verschoben.

Die Kristalle der sauren Seife kommen bei Zimmertemperatur nur bis zu der Konzentration 0,027—0,029 m hinauf vor. Mit sinkender Temperatur wird aber die obere Grenze dieses Bereiches etwas gegen höhere Konzentrationen ver-

[1]) P. Ekwall, Kolloid-Z. **77**, 320 (1936).

[2]) Die Kristalle waren oft ganz durchsichtig, was das Photographieren derselben in ihrer Lösung mit der recht primitiven mikrophotographischen Einrichtung, welche dem Verfasser zur Verfügung stand, schwierig machte. Aufnahmen in polarisiertem Licht konnten mit derselben überhaupt nicht gemacht werden. Zu den Aufnahmen ist meistens eine 60-malige Vergrößerung verwendet.

[3]) An verschiedenen Stellen des Präparates trat das vollständige Schmelzen oft bei verschiedener Temperatur ein.

schoben; so werden bei +9° C die typischen bandförmigen Kristalle noch in der 0,037 m Lösung gefunden. Die Lösungen dicht oberhalb dieser Grenze enthalten keine abgeschiedene Substanz, in der 0,05 m Lösung tritt aber bei Zimmertemperatur mit der Zeit und bei niederer Temperatur recht schnell eine ganz neue Kristallart, lange, dünne, fadenförmige Bildungen, auf. Wie aus den unten mitgeteilten Analysen ähnlicher Substanzen hervorgegangen ist, besteht dieser Stoff aus neutraler Seife. Ihr Auftreten ist natürlich ein Anzeichen, daß die Sättigungsgrenze des neutralen Natriumlaurats überschritten worden ist.

Die makroskopische Beobachtung hatte schon früher gelehrt, daß das saure Laurat, wenn es in der Mutterlösung erwärmt wird, bei 31—33° eine Umwandlung erfährt, bei welcher die relativ großen Kristalle verschwinden und ein feinverteilter schlierenbildender Stoff entsteht; es wurde vermutet, daß dieser mikrokristallin sei. Diese Umwandlung wurde nun unter dem Mikroskop[4]) genauer verfolgt. Bei 31—32° fangen die bandförmigen Kristalle plötzlich an sich zu biegen und zu bewegen; von ihren Seiten sprießen abgerundete Auswüchse aus und bald wandelt sich der ganze Kristall in ein Konglomerat von kugel- und wurstförmigen Bildungen (Fig. 3) um. Die neue Substanz sieht gelartig oder dickflüssig aus und ist, wie die Untersuchung im Polarisationsmikroskop gezeigt hat, doppelbrechend. Bei weiterem Erwärmen tritt im allgemeinen keine weitere Veränderung ein, außer daß die anisotropen Flüssigkeitskugeln allmählich etwas durchsichtiger werden. Nur wenn die saure Seife in einer Lösung verhältnismäßig dicht oberhalb der „Grenzkonzentration" entstanden war, erfährt die flüssigkristalline Substanz bei höherer Temperatur eine Zersetzung. Es wurde z. B. in der 0,008 m Lauratlösung beobachtet, daß aus den flüssigen Kristallen bei etwa 81° isotrope Ölkugeln abgespalten wurden; dieser Prozeß setzte sich fort, bis die flüssigen Kristalle vollkommen verschwunden waren. Beim Abkühlen des Präparates verschwinden die Öltropfen wieder unterhalb 81° und der doppelbrechende, flüssige Stoff wird zurückgebildet; dieser wandelt sich seinerseits unterhalb 30° allmählich in den gewöhnlichen Bandkristallen um. Dieser Kristallisationsprozeß setzt aber oft sehr verzögert ein; so konnten die flüssigen Kristalle noch 10 Stunden nach dem Abkühlen zu Zimmertemperatur in der Seifenlösung beobachtet werden.

Wir kommen in anderem Zusammenhang zu diesen Umwandlungen zurück; hier mag nur gesagt werden, daß Verfasser zu der Auffassung gekommen ist, daß, während die isotropen Ölkugeln einfach aus geschmolzener freier Fettsäure bestehen, die flüssigen Kristalle eine Art hydratisierter saurer Seife sind.

Natriummyristat. Kristalline Abscheidungen kommen bei Zimmertemperatur in allen Myristatlösungen oberhalb etwa 0,0005 m vor. In den verdünntesten Lösungen bis etwa zu 0,0011—0,0014 m hinauf besteht die abgeschiedene Substanz aus dünnen, rhombischen Tafelkristallen (Fig. 4), welche sowohl in der Lösung wie in abfiltriertem und getrocknetem Zustand unter dem Mikroskop bei 53—55° schmelzen. Nach den Angaben in der Literatur schmilzt die Myristinsäure bei 53—54°.

Oberhalb etwa 0,0014 m tritt die abgeschiedene Substanz in Kristallen auf, welche die Form von breiten dünnen Stäbchen oder Bändern haben. Dicht oberhalb der erwähnten Konzentrationsgrenze sind die Stäbchen klein und gewöhnlicherweise in strahlenförmigen Aggregaten gesammelt. Je höher die Myristatkonzentration wird, desto größer werden die Einzelkristalle und desto weniger kompliziert werden die Aggregate, bis der abgeschiedene Stoff oberhalb etwa 0,005 m in einzelnen recht großen und breiten bandförmigen Bildungen mit aufgeritzten Enden erscheint (Fig. 5, 6, 7). Die abfiltrierte und über Phosphorpentoxyd getrocknete Substanz zerfällt unter teilweisem Schmelzen bei 70—72°; die Schmelze wird vollständig klar erst in der Gegend von 120—130°.

In dem Konzentrationsgebiet, wo die Stäbchen und Bandkristalle vorkommen, führt die Hydrolyse, wie frühere Untersuchungen gezeigt haben, zur Bildung von saurer Seife. Die Natur des betreffenden kristallinen Stoffes als saures Natriummyristat wird durch die Analysen im Abschnitt 2 bestätigt. Beim Fettsäurezusatz nimmt die Menge der sauren Seife zu.

Bei Zimmertemperatur nimmt die Menge des auskristallisierten sauren Myristats oberhalb 0,004 m ab; seine charakteristischen Kristalle sind aber noch bis zu 0,009 m hinauf beobachtet worden. Von etwa 0,007 m tritt aber außerdem ein zweiter kristalliner Stoff auf; in diesen dickflüssigen Myristatlösungen entstehen nämlich die 1—3 mm großen, kugelrunden Bildungen, welche in früheren Arbeiten als „Kristallisationszentren" be-

[4]) Um die wässerigen Lösungen bei dem Mikroskopieren bei erhöhter Temperatur vor Wasserverlust zu hüten, wurden die mikroskopischen Präparate mittels Zelluloseleim luftdicht eingebettet.

schrieben worden sind[5]). Die mikroskopische Untersuchung hat gezeigt, daß dieselben aus langen, gebogenen dünnen Fäden bestehen (Fig. 8 und 9). Schon ein wenig oberhalb 0,01 m gelatiniert die ganze Myristatlösung und in der halbfesten Masse können dieselben runden Bildungen beobachtet werden. Sie bestehen aus abgeschiedenem neutralem Myristat.

Die Kristalle des sauren Myristats erfahren, wenn sie in ihrer Mutterlösung erwärmt werden, bei 42—46° eine Umwandlung, wobei ein sehr feinverteilter Stoff entsteht. Dieser erscheint, wie die mikroskopische Untersuchung gezeigt hat, in Form von doppelbrechenden Flüssigkeitstropfen (Fig. 10). Bei weiterem Erwärmen werden, wenn die Konzentration der untersuchten Seifenlösung nicht unweit von der Grenzkonzentration liegt, isotrope Ölkugeln von geschmolzener Myristinsäure abgespalten. Dieser Prozeß fing z. B. in der 0,002 m Lösung bei 64° an und bei etwa 93° war der flüssig-kristalline Stoff volländig verschwunden. Beim Abkühlen der Lösung gehen die Prozesse zurück: aus den Ölkugeln entstehen wieder die flüssigen Kristalle und diese wandeln sich ihrerseits wieder zu fester kristalliner saurer Seife um (Fig. 11).

Natriumpalmitat. Die kristallinen Abscheidungen der Palmitatlösungen sind denjenigen der Myristatlösungen sehr ähnlich. Sie treten aber bei Zimmertemperatur etwa bis zu der Konzentration 0,00005 m herab auf. Bei den größten Verdünnungen kommen auch hier nur rhombische Tafelkristalle vor (Fig. 12). Dieselben schmelzen, sowohl im getrockneten Zustand wie in ihrer Mutterlösung, bei 62—63° (Schmelzpunkt der Palmitinsäure 62°). Sowohl hierdurch wie durch ihre Kristallform sind sie als Palmitinsäure charakterisiert.

Schon in der 0,00028 m Lösung sind neben den rhombischen Tafeln stabförmige Kristalle beobachtet worden; in der 0,00035 m Lösung kommen die erstgenannten nur noch einzeln vor (Fig. 13). Die kurzen Stäbchen sind zu komplizierten Aggregaten zusammengewachsen; mit zunehmender Konzentration werden die Kristalle im allgemeinen größer und können bisweilen auch als sehr dünne, breite Schuppen oder Tafeln auftreten (Fig. 14, 15, 16, 17). Die über Phosphorpentoxyd getrocknete Substanz zerfällt bei 79—80° unter teilweisem Schmelzen; das Schmelzen scheint erst bei etwa 120—130° vollständig zu werden.

[5]) P. Ekwall, Acta Acad. Aboensis math. physic. IV, 6, 138 (1927); Z. physik. Chem., Abt. A 161, 195 (1932).

Oberhalb etwa 0,00025 m führt die Hydrolyse, wie frühere Untersuchungen gezeigt haben, zur Bildung von saurem Palmitat; daß die betreffenden Stäbchen und Tafelkristalle tatsächlich aus saurem Natriumpalmitat bestehen, wird sowohl durch alte wie neue Analysen bestätigt (Abschnitt 2).

Von 0,002 m tritt in den Palmitatlösungen eine neue Kristallart auf: lange, dünne, gebogene Fäden aus neutraler Seife (Fig. 18 und 19). Innerhalb eines recht weiten Konzentrationsbereiches kommen diese und die Kristalle der sauren Seife nebeneinander vor, bei höherer Konzentration verschwinden die letztgennanten (bei etwa 0,0075 m).

Beim Erwärmen der Palmitatlösungen unter dem Mikroskop konnte in bester Übereinstimmung mit früheren makroskopischen Beobachtungen festgestellt werden, daß die Kristalle des sauren Palmitats bei 53—55° zu einem neuen sehr feinverteilten Stoff zerfallen; dieser erscheint in flüssig-kristalliner Form (Fig. 20). Bei steigender Temperatur verhalten sich die doppelbrechenden Flüssigkeitskugeln etwas verschieden je nach der Konzentration der Palmitatlösung. Es wurde beobachtet, daß in der 0,00043 m Lösung sich aus den flüssigen Kristallen schon bei 61° isotrope Ölkugeln bildeten; spätestens bei 76° war diese Reaktion vollständig. In der 0,00053 m Lösung wurden die ersten Öltropfen bei 63° und in der 0,00068 m Lösung erst bei 80° beobachtet. Bei sinkender Temperatur gingen die Reaktionen rückwärts; es entstanden wieder die doppelbrechenden Kugeln gleichzeitig wie die isotropen Ölkugeln, verschwanden und zuletzt erschien die kristallisierte saure Seife von neuem. Die mikroskopische Untersuchung zeigt also, daß diejenige Temperatur, bei welcher aus dem flüssig-kristallinen Stoff isotrope Öltropfen von Palmitinsäure entstehen, mit zunehmender Konzentration der Ausgangslösung steigt; dies stimmt ja mit früheren makroskopischen Beobachtungen, welche zeigten, daß die obere Grenze des ersten Trübungsgebietes sich mit steigender Temperatur gegen höhere Konzentrationen verschiebt.

Natriumstearat. Kristalline Abscheidungen treten bei Zimmertemperatur in den Stearatlösungen bis zu etwa 0,00001 m herab auf. Das Aussehen der abgeschiedenen Substanz der größten Verdünnungen konnte wegen der Kleinheit ihrer Kristalle nicht festgestellt werden. In der Lösung erhitzt, geht ihr kristalliner Charakter bei 69—70° verloren, wie übrigens schon früher makroskopisch festgestellt worden ist. Die Stearinsäure schmilzt bei 69,4°.

Von der 0,00029 m Lösung an sind in den Stearatlösungen größere kristalline Bildungen, und zwar sechseckige Tafeln wahrgenommen worden. Diese sind im allgemeinen sehr symmetrisch und erscheinen oft in Aggregationen (Fig. 21, 22, 23). Die getrocknete Substanz zerfällt unter teilweisem Schmelzen bei 85—86°; die Schmelze scheint vollständig klar bei etwa 120—130° zu werden. Unter Umständen (z. B. wenn die Stearatlösungen bei 40—60° längere Zeit aufbewahrt werden), kann derselbe Stoff in der Form von kurzen geraden Stäbchen kristallisieren.

Schon die Tatsache, daß die sechseckigen Tafelkristalle innerhalb eines Konzentrationsgebietes erscheinen, wo die Hydrolyse zu der Bildung von saurer Seife führt, zeigt, daß dieselben aus saurem Stearat bestehen müssen; dies wird durch die im folgenden Abschnitt mitgeteilten Analysen bestätigt.

Wenigstens von etwa 0,004 m an kommen außer den Kristallen des sauren Stearats auch lange, dünne, gebogene Fäden von neutralem Stearat vor. Oberhalb 0,013 m sind diese die einzigen kristallinen Abscheidungen (Fig. 24, 25).

Bei dem Erwärmen der Kristalle des sauren Stearats in ihrer Mutterlösung verhalten sie sich etwas anders als die oben beschriebenen sauren Seifen. Bei 60—62° tritt eine Umwandlung ein; die vorher durchsichtigen Tafelkristalle bekommen ein gestreiftes Aussehen und ihre Doppelbrechung wird verändert. Obwohl die Kristalle in den mikroskopischen Präparaten ihren sechseckigen Umriß beibehalten, scheint doch ein Zerfall in einen feinverteilten, festen Stoff eingetreten zu sein. Bei 70°, also etwa bei dem Schmelzpunkt der Stearinsäure, tritt dann eine neue Umwandlung ein, wodurch die gewöhnlichen Kugel- und wurstförmigen Kristalle entstehen. Auch in den Stearatlösungen treten in den größeren Verdünnungen isotrope Öltropfen von geschmolzener Fettsäure auf. So wurde in der 0,0004 m Lösung die saure Seife schon bei 70° in geschmolzene Fettsäure verwandelt; in der 0,0008 m Lösung traten Öltropfen dagegen erst bei 77° und in der 0,002 m Lösung erst bei 83° auf. In der 0,003 m Stearatlösung wurde keine Fettsäureabspaltung mehr unterhalb 100° beobachtet.

Alle diese Umwandlungen und Reaktionen sind reversibel.

Zusammenfassung und weitere Beobachtungen. In den Lösungen der Natronseifen gesättigter Fettsäuren kommen also bei Zimmertemperatur Kristalle drei verschiedener Substanzen, der Fettsäure, der sauren Seife und der neutralen Seife vor. Fettsäurekristalle treten nur in den größten Verdünnungen, in dem Konzentrationsgebiet der sog. ersten Trübung, auf. Eben bei der oberen Grenze dieses Trübungsgebietes verschwinden die Kristalle der Fettsäure und werden von einer neuen Kristallart ganz anderer Eigenschaften ersetzt. Die Trübung des zweiten Trübungsgebietes wird von den neuen Kristallen hervorgerufen. Die Verschiedenartigkeit der trübenden Substanzen der beiden Gebiete ist also durch die mikroskopische Untersuchung bestätigt worden. Die schon früher durch Nephelometermessungen, Leitfähigkeitsmessungen und Oberflächenspannungsmessungen usw. festgestellten Grenzkonzentrationen, bei welchen eine Veränderung in der Art der Hydrolyseprodukte eintritt, werden bei der direkten mikroskopischen Beobachtung, und zwar bei denselben Verdünnungen wie vorher, wiedergefunden.

Beim Erwärmen der Seifenlösungen erfahren die Kristalle der sauren Seifen Umwandlungen; der Hauptprozeß führt zu der Bildung eines flüssig-kristallinen Stoffes. Oberhalb der Umwandlungstemperatur besteht die trübende Substanz des zweiten Gebietes also aus diesen flüssigen Kristallen; die trübende Substanz des ersten Gebietes besteht bei höherer Temperatur aus geschmolzener Fettsäure.

Um Vergleichsmaterial zu erhalten, wurden saure fettsaure Natriumsalze des Typus 1 Salz · 1 Fettsäure in gewöhnlicher Weise aus alkoholischer Lösung hergestellt. Sie kristallisieren in breiten geraden Stäbchen oder Nadeln, welche oft den in wässerigen Seifenlösungen entstandenen Kristallen der sauren Seifen, wenn diese in ihrer einfachsten Form auftreten, sehr ähnlich sind. Sie zerfallen bekanntlich beim Erwärmen unter teilweisem Schmelzen; die Temperaturen, wo dies geschieht, wurden unter dem Mikroskop in derselben Weise wie die Schmelzpunkte der sauren Seifen bestimmt. Es wurden folgende Daten gefunden: Das saure Salz 1 NaSt · 1 HSt zerfällt unter teilweisem Schmelzen bei 85—86°; 1 NaPl · 1 HPl bei 79—81°; 1 NaMy · 1 HMy bei 72—73°; 1 NaL · 1 HL bei 62—64°. Das Eintreten des vollständigen Schmelzens war schwer festzustellen; auf verschiedenen Stellen der Probe fand dies bei etwas verschiedener Temperatur statt. Bei allen sauren Salzen schienen die Schmelzen aber in der Gegend von 120—130° klar zu werden. Die in wässeriger Lösung durch Hydrolyse entstandenen sauren Seifen und die aus alkoholischer Lösung isolierten sauren Salze des Typus 1 Na Salz · 1 Fettsäure verhalten sich also ganz ähnlich beim Schmelzen, was ja für die Identität dieser Substanzen spricht.

Auch beim Erwärmen in Seifenlösungen verhalten sich die aus alkoholischer Lösung isolierten sauren Salze ähnlich wie die sauren Seifen. So wandelte sich das saure Laurat, wenn es in einer 0,02 n Natriumlauratlösung suspendiert worden war, bei 31—32° zu dem gewöhnlichen flüssigkristallinen Stoff um. In derselben Weise verhalten sich die beiden Stoffe, wenn sie in einer verdünnten Natriumhydroxydlösung ($p_H \sim 9$) erwärmt werden; beide wandeln sich bei etwa 23° in flüssige Kristalle um. In reinem Wasser verhalten sich die beiden Stoffe anders: es entsteht bei der erwähnten Temperatur kein flüssigkristalliner Stoff, sondern die Kristalle werden schon bei Zimmertemperatur allmählich, und bei höherer Temperatur schnell von dem Wasser angegriffen, um bei 44°, also bei dem Schmelzpunkt der Laurinsäure, vollständig zu schmelzen. Das Wasser zersetzt also das saure Laurat in freie Fettsäure und neutrales Laurat, welches in Lösung geht.

In diesem Zusammenhang mag noch die mikroskopische Verfolgung der Reaktion zwischen Fettsäure und Seifenlösung erwähnt werden. Es wurde z. B. ein Laurinsäurekristall in einer 0,02 m Natriumlauratlsöung allmählich erwärmt. Erst von 33° ab setzte sich die Fettsäure mit der Seifenlösung zu saurer Seife mit sichtbarer Geschwindigkeit um; der Kristall wurde allmählich mit einer doppelbrechenden Masse umgeben. Bei 44° schmolz die Laurinsäure und von nun an ging die Reaktion schnell weiter; es sprossen schlauchförmige Bildungen aus und es wurden Kugeln abgeschnürt, welche aus einer doppelbrechenden flüssigen oder halbflüssigen Substanz (saure Seife) bestehen. Kleine Fettsäurekristalle wurden schnell ganz und gar in diese Substanz verwandelt. Von den größeren Kristallen reagierten nur die äußeren Schichten mit der Seifenlösung; die Seifensubstanz in der Umgebung reichte nicht zu, um die Fettsäure ganz in die doppelbrechende saure Seife überzuführen, und es blieb deshalb mitten in diesem ein Tropfen isotroper geschmolzener Fettsäure unverändert zurück. Wenn Fettsäure in reinem Wasser erhitzt wird, so schmilzt sie dagegen bei ihrem Schmelzpunkt wie gewöhnlich zu einer isotropen Ölkugel nieder.

2. Die Zusammensetzung der auskristallisierten Substanz.

Die sauren Seifen entstehen in verhältnismäßig kleinen Mengen in den Seifenlösungen; um genügende Quantitäten zu der analytischen Bestimmung ihrer Zusammensetzung zu bekommen, müssen deshalb recht große Volumina filtriert werden. Die Seifenlösung muß während der Filtration gegen die Kohlensäure der Luft sorgfältig geschützt werden, um der Gefahr, daß die saure Seife mit Fettsäure verunreinigt wird, vorzubeugen. Es ist ja klar, daß ausschließlich solche Lösungen untersucht werden können, welche keine neutrale Seife in abgeschiedener Form enthalten.

Die Seifenlösungen wurden über den Schmelzpunkt der zugehörigen Fettsäure erwärmt und dann in einem großen, sich langsam abkühlenden Temperaturbad sich selbst überlassen. Bisweilen wurde die Temperatur in gewünschter Höhe mehrere Stunden konstant gehalten, um vollständiges Gleichgewicht bei der Kristallisation der sauren Seife zu erzielen. Das Abfiltrieren geschah entweder bei Zimmertemperatur oder in einem Termostat bei höherer Temperatur. Die Lösung wurde, ohne mit der Außenluft in Berührung zu kommen, durch den geschlossenen Filtrierapparat gesaugt; es wurde teils Jenaglasfilter, teils Membranfilter oder gehärtetes Filtrierpapier verwendet. Die abfiltrierte Seifensubstanz wurde über Phosphorpentoxyd getrocknet und ihr Alkaligehalt mit Chlorwasserstoffsäure und Natronlauge titrimetrisch bestimmt. Die Löslichkeit der Fettsäure muß berücksichtigt werden; dieselbe macht sich sonst beim Zurücktitrieren in einem Mehrverbrauch an Lauge bemerkbar, was zu allzu niedrigem Alkaligehalt der untersuchten Substanz führt. In einigen Fällen ist der Alkaligehalt auch gewichtsanalytisch als Natriumchlorid bestimmt worden.

Es werden unten einige Analysenresultate angeführt:

Aus den 0,0009—0,001 m Natriumstearatlösungen wurden die schön ausgebildeten sechseckigen Tafelkristalle bei 20° abfiltriert und analysiert. Ihr Alkaligehalt wurde zu 3,81 bzw. 3,65 Proz. Na gefunden; das saure Stearat 1 NaSt · 1 HSt enthält theoretisch 3,89 Proz. Na.

Eine 0,0015 m Natriumpalmitatlösung wurde bei 17° bzw. bei 20° filtriert; die Substanz enthielt 4,31° und 4,28 Proz. Na. Eine 0,0014 m Lösung wurde bei 35° filtriert und der Alkaligehalt der Substanz zu 4,35 Proz. Na gefunden. In der aus einer 0,0011 m Lösung bei 20° abfiltrierten Substanz wurde der Natriumgehalt zu 4,03 Proz. bestimmt. Die 0,004 m Lösung enthält bei Zimmertemperatur sowohl saure wie neutrale Seife; dieselbe wurde bei 48° abfiltriert, nachdem sich das saure Palmitat in glänzenden Kristallen gebildet hatte, aber bevor das neutrale Palmitat abgeschieden war. Die Substanz enthielt 4,45

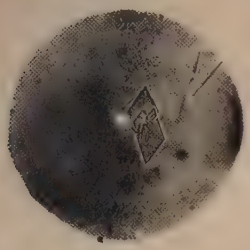


Fig. 1. Laurinsäure in 0,0065 m NaL-Lösung

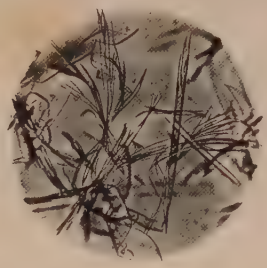


Fig. 2. Saures Natriumlaurat in 0,016 m NaL-Lösung

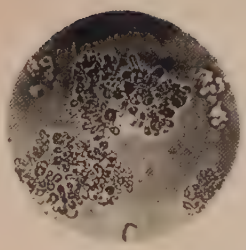


Fig. 3. Flüssig-kristallines Umwandlungsprodukt des sauren Natriumlaurats. 0,016 m NaL-Lösung. 40°

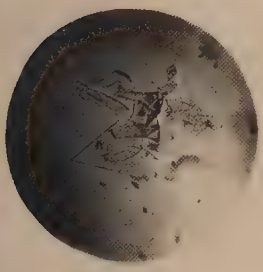


Fig. 4. Myristinsäure in 0,0014 m NaMy-Lösung

Fig. 5. Saures Natriummyristat in 0,003 m NaMy-Lösung

Fig. 6. Saures Natriummyristat in 0,003 m NaMy-Lösung

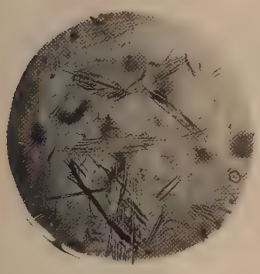


Fig. 7. Saures Natriummyristat in 0,0061 m NaMy-Lösung

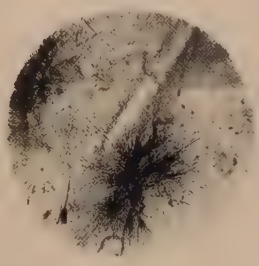


Fig. 8. Neutrales Natriummyristat in 0,0089 m NaMy-Lösung

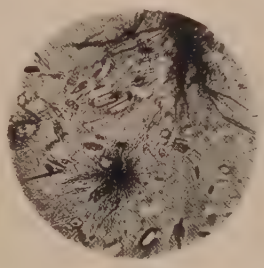
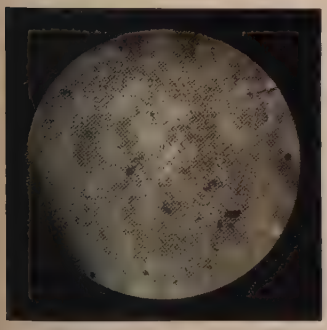


Fig. 9. Neutrales und saures Natriummyristat in 0,0089 m NaMy-Lösung



ig. 10. Flüssig-kristallines Umwandlungsprodukt des sauren Natriummyristats. 0,0026 m NaMy-Lösung. 47°

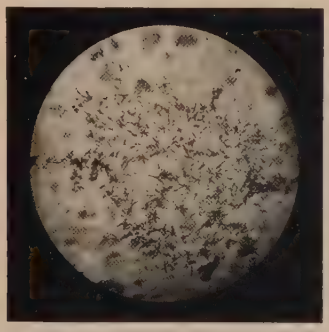


Fig. 11. Dasselbe Präparat wie in Fig. 10 nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur. Die charakteristischen Kristalle des sauren Myristats sind wieder entstanden

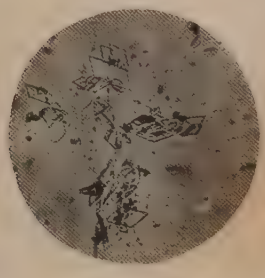
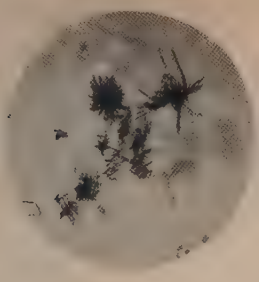


Fig. 12. Palmitinsäure in 0,00022 m NaPl-Lösung



g. 13. Saures Natriumpalmitat nebst einem almitinsäurekristall in 0,00038 m NaPl-Lösung

Fig. 14. Saures Natriumpalmitat in 0,00068 m NaPl-Lösung

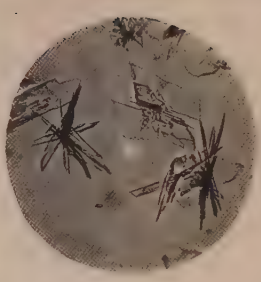


Fig. 15. Saures Natriumpalmitat in 0,0011 m NaPl-Lösung

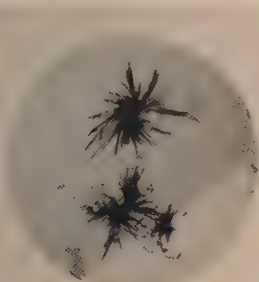


Fig. 16 Saures Natriumpalmitat in 0,0013 m NaPl-Lösung

Fig. 17. Saures Natriumpalmitat in 0,0013 m NaPl-Lösung

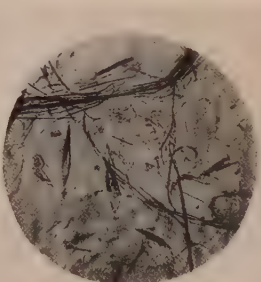


Fig. 18. Neutrales und saures Natriumpalmitat in 0,0039 m NaPl-Lösung

Fig. 19. Neutrales Natriumpalmitat in 0,0039 m NaPl-Lösung

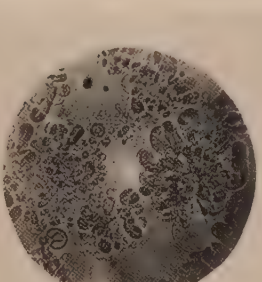


Fig. 20. Flüssig-kristallines Umwandlungsprodukt des sauren Natriumpalmitats. 0,001 m NaPl-Lösung. 60°

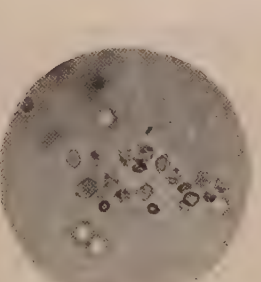
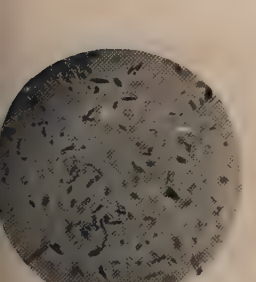


Fig. 21. Saures Natriumstearat in 0,0004 m NaSt-Lösung



ig. 22. Saures Natriumstearat in 0,001 m NaSt-Lösung

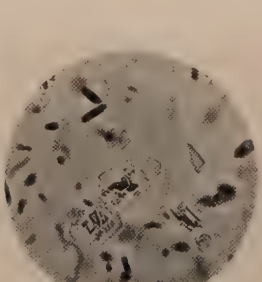


Fig. 23. Saures Natriumstearat in 0,001 m NaSt-Lösung

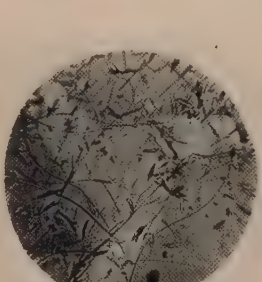


Fig. 24. Neutrales u. saures Natriumpalmitat in 0,0058 m NaSt-Lösung

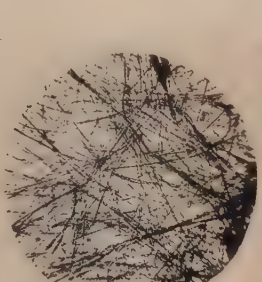


Fig. 25. Neutrales Natriumstearat in 0,014 m NaSt-Lösung

Proz. Na. Der Natriumgehalt des sauren Palmitats ist theoretisch 4,30 Proz.

Das saure Natriummyristat 1 NaMy · 1 HMy enthält theoretisch 4,81 Proz. Na. In den Kristallen einer 0,003 m Natriummyristatlösung wurde 4,9 Proz. Na gefunden. Eine 0,009 m Lösung, welche glänzende Schuppenkristalle enthielt, wurde bei 28°, bevor sich neutrale Seife abgeschieden hatte, filtriert; die Substanz enthielt 4,77 Proz. Na.

Die obigen Analysen zeigen, daß die hydrolytisch gebildeten auskristallisierten sauren Seifen die Zusammensetzung 1 Seife · 1 Fettsäure haben.

Die Lauratlösungen enthalten bei Zimmertemperatur auskristallisierte saure Seife nur in kleiner Menge. Um mehr Analysenmaterial zu erhalten, wurde Fettsäure zu einer 0,02 m Lösung zugesetzt, diese über 50° erwärmt und dann bis zu Zimmertemperatur langsam abgekühlt. Die Lösung enthielt die gewöhnlichen, charakteristischen bandförmigen Kristalle des sauren Laurats. Das saure Laurat 1 NaL · 1 HL enthält theoretisch 5,45 Proz. Na. Der Natriumgehalt der abfiltrierten Substanz wurde aber mehrere Zehntel Prozent niedriger gefunden; möglicherweise steht dies mit der größeren Löslichkeit der Laurinsäure in Zusammenhang.

Oberhalb 0,002 m enthalten die Palmitatlösungen, wie oben gezeigt worden ist, außer dem sauren Palmitat noch die fadenförmigen Kristalle der neutralen Seife; die Sättigungskonzentration des Palmitats ist überschritten worden, was man auch durch Leitfähigkeitsmessungen usw. feststellen kann[6]). Aus allen in der Wärme bereiteten konzentrierteren Lösungen scheidet sich deshalb bei abnehmender Temperatur das überschüssige Palmitat aus; der Natriumgehalt der abgeschiedenen Substanz steigt folglich schnell mit steigendem Seifengehalt der Lösung an. Während die aus der 0,0015 m Palmitatlösung auskristallisierte Substanz 4,3 Proz. Na (reine saure Seife) enthält, enthalten die aus den ursprünglich 0,0025 m bzw. 0,0038 m Lösungen bei Zimmertemperatur abfiltrierten Substanzen schon 5,4 bzw. 6,5 Proz. Na. — Kristalle der sauren Seife sind in der abgeschiedenen Substanz zwar nur bis zu etwa 0,0075 m hinauf unter dem Mikroskop beobachtet worden. Voraussichtlich befanden sich diese Lösungen noch nicht in dem endgültigen Gleichgewichtszustand; es ist nämlich zu erwarten, daß saure Seife sich in allen gesättigten Lösungen mit der Zeit bilden wird. Aus den 0,03—0,02 m Lösungen wurde die abgeschiedene Substanz bei 50—52° abfiltriert; ihr Natriumgehalt wurde zu 7,9—8,1 Proz. gefunden, woraus hervorgeht, daß sie wenigstens zum größten Teil aus neutralem Palmitat bestand (theor. 8,26 Proz.).

[6]) A. Reychler, Kolloid-Z. **12**, 277 (1913); P. Ekwall, Acta Acad. Aboensis, math. physic. IV, **6**, 45 (1927); VI, **2** (1928).

3. Temperatur-Konzentrationsdiagramme der verdünnten Seifenlösungen.

Wie wir gesehen haben, kristallisiert die neutrale Seife schon aus recht verdünnten Lösungen bei Zimmertemperatur in dünnen fadenförmigen Kristallen aus. Oft tritt die Kristallisation in Lösungen ein, welche außerdem abgeschiedene saure Seife enthalten. Arndt und Schiff[7]) haben schon vor Jahren die Aufmerksamkeit auf diesen Umstand gerichtet und den Unterschied zwischen der „Auskristallisation" der Hydrolyseprodukte und der „Ausflockung" der neutralen Seife mit Schärfe betont. Ebenso hat Verfasser[8]) diese Verhältnisse mehrfach berührt. Diese Tatsache, welche für das Verständnis der Eigenschaften der verdünnten Seifenlösungen sehr wichtig ist, scheint aber mehreren Autoren entgangen zu sein[9]). Um ein klares Bild von dem Vorkommen von festen und flüssigen Abscheidungen in den Seifenlösungen geben zu können, sind nun alle bisherigen Beobachtungen (makro- und mikroskopische Beobachtungen, Nephelometer- und Leitfähigkeitsmessungen, Titrationsmethoden) zu Zustandsdiagrammen zusammengestellt (Fig. 26, 27, 28, 29). Es werden folgende Konzentrationsgrenzen angegeben: 1. Die untere Grenze für das Vorkommen abgeschiedener freier Fettsäure; diese ist hauptsächlich nephelometrisch bestimmt und ist verhältnismäßig unscharf. 2. Die „Grenzkonzentration"[10]), d. h. diejenige Konzentration, bei welcher die Fettsäure verschwindet und saure Seife auftritt; dieselbe ist teils mikroskopisch,

[7]) K. Arndt und P. Schiff, Kolloid-Beih. **6**, 201 (1914).

[8]) P. Ekwall, Acta Acad. Aboensis math. physic. IV, **6**, 45 u. 54 (1927); VI, **2**, 5 (1928); P. Ekwall und W. Mylius, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 1080 (1929).

[9]) Siehe z. B. E. Lederer, Kolloidchemie der Seifen (1932), 9 u. 83.

[10]) Eigentlich müßte man von einem „Grenzkonzentrationsgebiet" sowie von einem „kritischen Konzentrationsgebiet" sprechen. Das erstere liegt zwischen dem Maximum der ersten Trübung und dem Trübungsminimum und ist immer sehr eng. Das letztere liegt zwischen dem Maximum der zweiten Trübung und derjenigen Konzentration, wo die abgeschiedene saure Seife aus der Lösung verschwindet; dasselbe kann verhältnismäßig breit sein. In den graphischen Darstellungen sind die oberen Grenzen dieser Gebiete eingezeichnet. — Betreffs der Grenzkonzentration und der kritischen Konzentration siehe auch: P. Ekwall, Kolloid-Z. **80**, 98f. (1937).

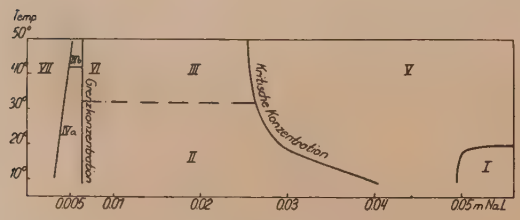


Fig. 26. Natriumlauratlösungen. 9—50° C.
Gebiet I. Kristalle neutraler Seife.
Gebiet II, III, IV. Abgeschiedene Hydrolyseprodukte:
II. Kristalle saurer Seife.
III. Flüssige Kristalle.
IVa. Fettsäure-Kristalle.
IVb. Fettsäure in geschmolzener Form.
Gebiet V, VII. Klare Lösungen; VI. Klares Zwischengebiet, innerhalb dessen kleine Mengen von Fettsäure, kristalliner saurer Seife und flüssigen Kristallen vorkommen können.

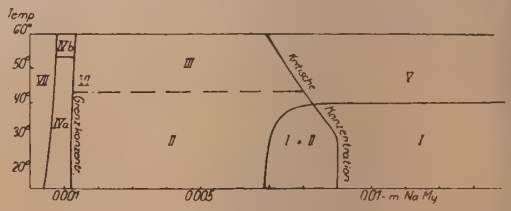


Fig. 27. Natriummyristatlösungen. 17—60° C.
Gebiet I. Kristalle neutraler Seife.
Gebiet II, III, IV. Abgeschiedene Hydrolyseprodukte:
II. Kristalle saurer Seife.
III. Flüssige Kristalle.
IVa. Fettsäure-Kristalle.
IVb. Fettsäure in geschmolzener Form.
Gebiet I + II. Kristalle neutraler und saurer Seife.
Gebiet V, VII. Klare Lösungen; VI. Klares Zwischengebiet, innerhalb dessen kleine Mengen von Fettsäure, kristalliner saurer Seife und flüssigen Kristallen vorkommen können.

Fig. 28. Natriumpalmitatlösungen. 17—80° C.
Gebiet I. Kristalle neutraler Seife.
Gebiet II, III, VI. Abgeschiedene Hydrolyseprodukte:
II. Kristalle saurer Seife.
III. Flüssige Kristalle.
IVa. Fettsäure-Kristalle.
IVb. Fettsäure in geschmolzener Form.
Gebiet I + II. Kristalle neutraler und saurer Seife.
Gebiet V, VII. Klare Lösungen; VI. Klares Zwischengebiet, innerhalb dessen kleine Mengen von Fettsäure, kristalliner saurer Seife und flüssigen Kristallen vorkommen können.

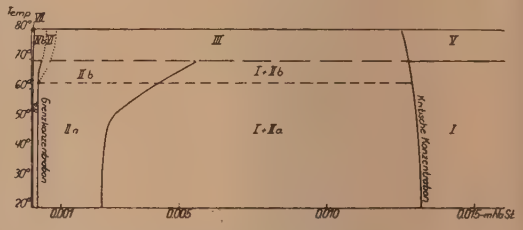


Fig. 29. Natriumstearatlösungen. 20—80° C.
Gebiet I. Kristalle neutraler Seife.
Gebiet II, III, IV. Abgeschiedene Hydrolyseprodukte:
IIa. Kristalle saurer Seife.
IIb. Mikrokristalline saure Seife.
III. Flüssige Kristalle.
IVa. Fettsäure-Kristalle.
IVb. Fettsäure in geschmolzener Form.
Gebiet I + IIa und I + IIb. Kristalle neutraler und saurer Seife.
Gebiet V, VII. Klare Lösungen; VI. Klares Zwischengebiet, innerhalb dessen eventuell kleine Mengen von Fettsäure, kristalliner saurer Seife und flüssigen Kristallen vorkommen können.

teils mit mehreren indirekten Methoden bestimmt. 3. Die „Kritische Konzentration“[10]), bei welcher die abgeschiedene saure Seife aus der Lösung verschwindet; diese ist ebensowohl durch direkte Beobachtung wie durch indirekte Methoden festgelegt. 4. Die „Sättigungskonzentration“, bei welcher in der Lösung Kristalle neutraler Seife auftreten; dieselbe ist hauptsächlich durch mikro- und makroskopische Beobachtung sowie durch Nephelometermessungen bestimmt; gelegentlich sind auch Leitfähigkeitsmessungen ausgenützt. — Folgende Temperaturgrenzen werden vermerkt: 1. Der Schmelzpunkt der Fettsäure. 2. Die Umwandlungstemperatur der sauren Seife.

Die mitgeteilten Zustandsdiagramme brauchen noch in mehreren Richtungen Ergänzung. Schon in der vorliegenden Form geben sie aber einen Überblick über die Verhältnisse in den verdünnten Seifenlösungen, welche für das Erforschen ihrer Konstitution unbedingt notwendig ist.

Es mögen in diesem Zusammenhang noch einige Worte über die Löslichkeit der Seifen gesagt werden. Es wird oft behauptet, daß die Seifen keine „echte“ oder „wahre“ Löslichkeit besitzen[11]). Mit „echt gelöst“ scheint molekulardispers im Gegensatz zu kolloiddispers gelöst ge-

[11]) E. Lederer, Kolloidchemie der Seifen (Dresden 1932), 9 und 83; A. Lottermoser und A. K. Ghose, Kolloid-Beih. **45**, 271 (1937).

Soeben erschien:

Elastizität Plastizität und Struktur der Materie

Von

Dr. **R. Houwink**

Kunststoffabteilung, N. V. Philips Gloeilampenfabrieken
Eindhoven, Holland

Mit einem Kapitel über

Die Plastizität der Kristalle

von Dr. **W. G. Burgers**

Natuurkundig Laboratorium, N. V. Philips Gloeilampenfabrieken
Eindhoven, Holland

Mit einem Geleitwort

von Präsident Dr. Ing., Dr. Ing. e. h. **E. Seidl**

Präsident des Staatlichen Materialprüfungsamts Berlin-Dahlem

XVI, 367 Seiten, mit 230 Abbildungen

Preis RM. 33.—, in Leinen gebunden RM. 35.—

Das Thema „Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie" gehört heute zu denen, die den Physiker, Chemiker und wissenschaftlichen Technologen in ganz erheblichem Maße beschäftigen. Von allen Seiten und in aller Welt wird dieses Gebiet behandelt. Es mangelte aber bisher an einer deutschsprachigen Darstellung von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus. Eine solche Darstellung gibt nun Houwink, nachdem zuvor umfassende Beobachtungen an sehr unterschiedlichen Stoffen (Kristalline Stoffe, Glas, Harze, Bitumen, Textilfasern, Gummi, Proteine, Ton, Anstriche und Lacke, Schwefel) gemacht und miteinander verglichen worden waren.

Als positives Ergebnis dieser Arbeit muß die Tatsache gewertet werden, daß mit einiger Sicherheit Schlüsse über das Verhalten eines Materials bei der Verformung auf Grund seiner Struktur gemacht werden können. Hier liegt der Schlüssel zu zielbewußten Synthesen von Stoffen mit bestimmten gewünschten elastischen und plastischen Eigenschaften, die die Zukunft auszuführen hat.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN U. LEIPZIG

September 1938

Zu beziehen durch jede Buchhandlung

Das nachstehend im Wortlaut abgedruckte Geleitwort des Präsidenten des Staatlichen Materialprüfungsamtes, Berlin-Dahlem, Dr. ing., Dr. ing. e. h. **E. Seidl** stellt klar die Wichtigkeit der hier behandelten Materie heraus und weist darauf hin, daß das vorliegende Werk mit seinen zahlreichen instruktiven Abbildungen ein beachtlicher Baustein für weitere Arbeiten in Praxis und Wissenschaft ist.

★

Geleitwort

Von Präsident Dr. ing., Dr. ing. e. h. E. SEIDL
Präsident des Staatlichen Materialprüfungsamtes, Berlin-Dahlem

Mit der nun vorliegenden deutschen Übersetzung der in Fachkreisen des angelsächsischen Sprachgebietes schon bekannten und gewürdigten wertvollen Zusammenfassung unserer heutigen Kenntnisse über „Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie" wird auch der deutsch lesenden Fachwelt in größerem Umfang die Möglichkeit der Kenntnisnahme gegeben.

Der besondere Wert dieses Überblicks liegt darin, daß mit ihm eine Querverbindung zwischen den verschiedenen miteinander verwandten, aber im Lauf der stürmischen Entwicklung der Technik getrennte Wege gehenden Einzelgebieten der Werkstoffkunde hergestellt ist.

Wie ich schon auf dem letzten Kongreß des Internationalen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik in London ausführen konnte, muß das Bestreben der Werkstoff-Fachleute der ganzen Welt dahingehen, an einer Wiederzusammenführung der einzelnen Forschungsgebiete zu arbeiten. So wollen die planmäßigen Arbeiten der zahlreichen Abteilungen und Institute des Staatlichen Materialprüfungsamts Berlin-Dahlem verstanden sein, die zunächst — ganz im Sinne des Houwinkschen Buches — zur Aufstellung einer „Systematik Bleibender Formänderungen" geführt haben. Die Grundlage dieser Systematik bilden strenge und eindeutige Begriffsbestimmungen, an deren Spitze die Festsetzung steht, was unter einem technischen Körper verstanden werden soll und welches die Bestimmungsstücke eines solchen sind. Aus diesen Festsetzungen ergeben sich dann die Richtlinien für zweckmäßige Einteilungen der Körper, sowie für die Zuordnung der an den Körpern erkennbaren Formänderungen zu den diese verursachenden Beanspruchungen. Als notwendig stellt sich schließlich eine Klarstellung über den Begriff der „Ganzheit" heraus; dieser Begriff erlangt namentlich im Zusammenhang mit der Frage der Austauschstoffe eine steigende Bedeutung.

Das nächste Ziel der internationalen Zusammenarbeit liegt in der Aufstellung einer „Systematik der Prüfmethoden", wozu das Houwinksche Buch ebenfalls wertvolle Anregungen auf den von ihm behandelten Gebieten gibt.

Aus dem Inhalt

Kapitel 1. Elastische und plastische Verformungen

§ 1. Elastische und plastische Verformungen im allgemeinen — § 2. Elastizität, Relaxation, Hysterese — § 3. Plastizität, Zeiteinfluß, Thixotropie — § 4. Die Fließgrenze — § 5. Meßmethoden

Kapitel 2. Allgemeine Bemerkungen über die innere Struktur der Stoffe bezüglich ihres deformationsmechanischen Verhaltens

§ 6. Anziehende und abstoßende Kräfte. a) Resultierende anziehende Kräfte und Potentialmulden. b) Primäre und sekundäre Bindungen usw. — § 7. Festkörper. a) Die Fließgrenze. b) Theoretische und technische Festigkeit usw. — § 8. Gele — § 9. Flüssigkeiten. a) Die physikalische Bedeutung der Viskosität. b) Einfluß der Temperatur auf die Viskosität usw.

Kapitel 3. Bildung eines festen Stoffes aus einer Flüssigkeit und ihre Folgen auf die deformationsmechanischen Eigenschaften

§ 10. Bildung von homogenem festen Stoff aus einer Flüssigkeit. a) Abkühlung. b) Polymerisation — § 11. Bildung heterogener Gele aus einer Flüssigkeit. a) Bildung von Heterogelen. b) Struktur der Heterogele — § 12. Quellung — § 13. Thixotrope Gele

Kapitel 4. Bedingungen für elastisches und plastisches Verhalten der Stoffe im allgemeinen

§ 14. Bedingungen für reines und Quasi-Fließen; die Fließgrenze. a) Dreidimensionale Moleküle. b) Eindimensionale Moleküle — § 15. Bedingungen für kombinierte Elastizität und Plastizität (Elastische Nachwirkungen, Thermorückfederung) — § 16. Bedingungen für „reine" und für „Hochelastizität" — § 17. Bedingungen für Sprödigkeit

Kapitel 5. Plastizität von Kristallen (von W. G. Burgers, Eindhoven)

§ 18. Allgemeine Erwägungen. a) Die Spannungs-Dehnungskurve. Auftreten von Verfestigung bei Verformung kristallinischer Körper. b) Störungen im Kristallgitter. Erscheinungen beim Anlassen usw. — § 19. Plastische Verformung von Einkristallen unter Schubspannung. a) Der Gleitprozeß. b) Schubverfestigung und Gitterverzerrungen usw. — § 20. Plastische Verformung von polykristallinischen Probestücken. a) Allgemeine Erwägungen. b) Auftreten von Vorzugsorientierungen der Kristallite — § 21. Mechanismus der Gleitfortpflanzung durch den Kristall

Kapitel 6. Amorphe Stoffe (Glas, Harze, Bitumen)

§ 22. Glas. a) Theorien über die innere Struktur. b) Elastische Eigenschaften usw. § 23. Nichthärtende Harze, in denen kugelförmige Moleküle angenommen werden. a) Innere Struktur. b) Elastische Eigenschaften usw. — § 24. Nichthärtende Harze, in denen lange Moleküle angenommen werden. a) Innere Struktur. b) Elastische Eigenschaften usw. — § 25. Härtende Harze. a) Innere Struktur. b) Elastische Eigenschaften usw. — § 26. Bitumen. a) Innere Struktur. b) Elastische und plastische Eigenschaften

Kapitel 7. Kautschuk, Guttapercha und Balata

Einführung — § 27. Die chemische Struktur von Kautschuk und ihre Veränderung während der Vulkanisation. a) Chemische Struktur von Rohgummi. b) Reaktionsmechanismus der Vulkanisation — § 28. Elastisches

Fortsetzung aus dem Inhalt:

Verhalten von Kautschuk. a) Die Spannungs-Dehnungskurve und ihre Veränderung während der Vulkanisation. b) Temperatureinfluß usw. — § 29. Geknetеter Gummi. a) Das Spannungs-Dehnungsdiagramm. b) Plastizität von geknetetem Gummi — § 30. Hartgummi — § 31. Theorien über die molekulare Struktur von Kautschuk. Die drei Gruppen von Theorien. a) Die Zwei-Phasentheorien. b) Kettentheorien usw. — § 32. Künstlicher Kautschuk. a) Struktur. b) Elastische und plastische Eigenschaften — § 33. Guttapercha und Balata. a) Struktur. b) Elastische und plastische Eigenschaften

Kapitel 8. Zellulose und ihre Abkömmlinge; Stärke

Einführung — § 34. Die Struktur der Zellulose und ihrer Abkömmlinge im allgemeinen. a) Kettenmoleküle. b) Verzweigte Kettenmoleküle usw. — § 35. Zelluloseprodukte mit nichtorientierten Micellen (Preßstoffe, Lacke, Zelluloid usw.). a) Struktur und Anwendungen. b) Elastische und plastische Eigenschaften — § 36. Zelluloseprodukte mit orientierten Micellen (Fasern, orientierte Filme). a) Struktur. b) Allgemeine Form der Spannungs-Dehnungskurve; der Elastizitätsmodul usw. — § 37. Stärke. a) Struktur. b) Elastische und plastische Eigenschaften

Kapitel 9. Eiweißkörper (Proteine)

Einführung — § 38. Die Struktur der Eiweißkörper im allgemeinen — § 39. Gelatine und Leim. a) Struktur und Verwendung. b) Elastische und plastische Eigenschaften — § 40. Kasein. a) Struktur und Anwendungen. b) Elastische und plastische Eigenschaften — § 41. Wolle und Seide. a) Die Spannungs-Dehnungskurve. b) Astburys Theorie der Molekularstruktur usw. — § 42. Muskeln und andere tierische Gewebe. a) Struktur der Muskeln. b) Elastische und plastische Erscheinungen usw. — § 43. Harnstoff-Formaldehydharze

Kapitel 10. Brotteig

§ 44. Die Konstitution des Teiges und deren Beeinflussung des Backprozesses — § 45. Elastizität und Plastizität von Brotteig. a) Das Mischen des Teiges. b) Das Aufgehen des Teiges usw.

Kapitel 11. Anstriche

§ 46. Zusammensetzung der Anstrichstoffe — § 47. Die plastischen Eigenschaften und der Einfluß von Pigmenten — § 48. Die deformationsmechanischen Eigenschaften während der Anwendung — § 49. Die elastischen und plastischen Eigenschaften der Filme. a) Ölfarben. b) Lacke und Lackfarben

Kapitel 12. Ton

Einführung — § 50. Technische Anwendungen — § 51. Innerer Bau. a) Die Tonteilchen und ihre Doppelschichten. b) Dispersion und Aggregation der Teilchen usw. — § 52. Elastische und plastische Eigenschaften. a) Die Spannungs-Dehnungskurve. b) Druck-Strömungsbeziehungen usw. — § 53. Vergleich zwischen dem plastischen Verhalten von ionogenen und von nicht-ionogenen Suspensionen

Kapitel 13. Schwefel

§ 54. Innere Struktur — § 55. Elastische und plastische Eigenschaften. a) Elastische Eigenschaften. b) Plastische Eigenschaften

Namen- und Sachverzeichnis

Atomspektren und Atomstruktur. Eine Einführung für Chemiker und Physiker. Von Dr. **Gerhard Herzberg,** Privatdozent für Physik an der Technischen Hochschule Darmstadt, z. Zt. Carnegie-Gastprofessor für Physik an der Universität Saskatoon, Sask. (Kanada). XV, 188 Seiten, mit 79 Abb. u. 21 Tab. *(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 37.)* (1936). RM. 13.—, geb. RM. 14.—

Das Verstehen der grundlegenden theoretischen Zusammenhänge wird durch weitgehende Veranschaulichung und vor allem durch ständiges Zurückgreifen auf das experimentell Gegebene, die Spektren, weitgehend erleichtert. Demjenigen, der sich mit der Atomspektroskopie — und sei es auch nur als Hilfswissenschaft — näher befassen möchte, kann dieses Buch sehr empfohlen werden. Auch dem Nichtphysiker dürfte es, dank der vom Verfasser gewählten Darstellungsweise, verständlich sein. *(Kolloid-Zeitschrift.)*

Vom gleichen Verfasser erscheint in Kürze:

Molekülspektren und Molekülstruktur. Etwa 350 Seiten, mit 175 Figuren. Etwa RM. 30.—

Molekülgrößen-Bestimmungen hochpolymerer Naturstoffe. Von Dr. **M. Ulmann,** Berlin-Dahlem. XII, 194 Seiten, mit 55 Abb. *(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 39.)* (1936). RM. 14.—, geb. RM. 15.—

Das sehr flüssig geschriebene und mit zahlreichen Schrifttumshinweisen ausgestattete Buch wird gute Dienste leisten und allen willkommen sein, die in Laboratorien und Betrieb mit der Untersuchung und Molekulargewichtsbestimmung hochpolymerer Naturstoffe zu tun haben. *(Farben-Zeitung.)*

Zusammenhänge zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution. Von Prof. Dr. **R. Kremann,** mitbearbeitet von Priv.-Doz. Dr. M. Pestemer. XVI, 225 Seiten, mit 30 Abbildungen. *(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 41.)* (1937). RM. 16.—, gebunden RM. 18.—

Es darf hervorgehoben werden, daß dabei die Wiedergabe der tatsächlichen Zusammenhänge und der tatsächlichen Eigenschaften der Verbindungen in den Vordergrund gestellt ist, und daß daher das Buch in ausgezeichneter Weise eine Kenntnis von dem vermittelt, was an bleibender, weil experimentell festgelegter Erkenntnis vorliegt. Das Buch kann jedermann, der sich für die Zusammenhänge zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution interessiert, sehr warm empfohlen werden. *(Angew. Chemie.)*

Materie, Elektrizität, Energie. Grundlagen und Ergebnisse der experimentellen Atomforschung. Von Dr. **Walter Gerlach,** o. ö. Professor an der Universität München. 2., umgearbeitete u. erweiterte Auflage. XII, 291 Seiten, mit 119 Abbildungen. *(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 7.)* (1926). RM. 13.50, gebunden RM. 14.80

Die starke Darstellungsgabe des Verfassers, unterstützt durch zahlreiche sehr instruktive Abbildungen, gibt dem Buch eine Lebendigkeit und Anschaulichkeit, wie sie sonst nur das gesprochene Wort zu vermitteln pflegt. Sicher wird jeder physikalisch Interessierte das Buch mit besonderer Freude und Nutzen lesen und dem Verfasser Dank wissen. *(Naturwissenschaften.)*

Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen. Von Dr. **Wilhelm Jost,** Professor an der Technischen Hochschule Hannover. *(Die chemische Reaktion, Band 2.)* VIII, 231 Seiten, mit 60 Abbildungen. (1937). RM. 20.—, gebunden RM. 21.—

Dem Leser, der den Dingen ferner steht, kann die Monographie zur Information über ein in lebendiger Entwicklung befindliches Forschungsgebiet wärmstens empfohlen werden. Wer aber selbst auf dem Gebiet der Reaktionen fester Stoffe forschend tätig ist, wird ihr eine Fülle von Anregungen verdanken. *(Zeitschrift für physik. Chemie.)*

Kristallchemie. Von Dozent Dr. **O. Hassel.** VIII, 114 Seiten, mit 8 Abb. (1934). *(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 33.)* RM. 9.—, geb. RM. 10.—

In jeder Beziehung muß die Schrift empfohlen werden; sie ist in ihrer vorzüglichen Klarheit der Darstellung und der Gediegenheit aller Angaben ein höchst erwünschter Leitfaden durch das für die neuere theoretische Chemie so bedeutsame Gebiet der Kristallchemie. Auch für den Kristallographen und Mineralogen bedeutet das Buch eine starke und freudig zu begrüßende Anregung. *(Zeitschrift für physikal. Chemie.)*

Das Buch gibt einen ausgezeichneten Überblick über die Ergebnisse der Kristallchemie, an denen die theoretische Chemie, die Kristallphysik sowie die Mineralogie in gleicher Weise interessiert sind. ... Das Buch kann jedem Chemiker wärmstens empfohlen werden, da es in seiner klaren und übersichtlichen Form ein leichtes Einarbeiten in dieses interessante Gebiet der theoretischen Chemie erlaubt. *(Angew. Chemie.)*

Piezoelektrizität des Quarzes. Von Dr. **Adolf Scheibe**, Oberregierungsrat als Mitglied bei der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt. XII, 233 Seiten, mit 175 Abbildungen im Text. (1938). *(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 45.)* RM. 20.—. geb. RM. 21.—

Die vorliegende Monographie aus der Feder eines der führenden Fachleute gibt eine Gesamtdarstellung des ganzen, inzwischen auf einen stattlichen Umfang angewachsenen Gebietes. . . . Für alle, die sich theoretisch oder praktisch mit der Piezoelektrizität des Quarzes zu befassen haben, dürfte das vorliegende Buch ein unentbehrlicher Ratgeber sein. (Elektrotechnische Ztschr.)

Dem Forscher und Techniker, der die piezoelektrischen Eigenschaften des Quarzes anwenden will, vermittelt das Buch alle erforderlichen Grundlagen. Ein reichhaltiges Schrifttumsverzeichnis bildet den Schluß. (Ztschr. f. techn. Physik.)

Ramann Sonderheft. **Gesammelte dispersoid-physikalische und -chemische Untersuchungen an Quarzsuspensionen über Entladungswirkungen und über Adsorption.** Von **E. Ramann** † und Mitarbeitern; 152 Seiten, mit 36 Abb. (1927). RM. 7.—

Die Donnan-Gleichgewichte **und ihre Anwendung auf chemische, physiologische und technische Prozesse.** Von **T. R. Bolam**, M. Sc. (Bristol), D. Sc. (Edinburgh), Lekturer in Chemistry Edinburgh, aus dem Englischen übersetzt von Dr. Rudolf Köhler, Leipzig. *(Sonderausgabe aus den Kolloid-Beiheften.)* IV, 120 Seiten, mit 12 Abbildungen. (1934). RM. 6.—

Moderne Kolloidik. **Eine Einführung in die Probleme der modernen Kolloidwissenschaft.** Von Dr. **A. von Buzágh**, Privat-Dozent, Adjunkt am II. Chemischen Institut der Königl. Ung. Universität Budapest. XII, 323 Seiten, mit 68 Abbildungen und 18 Tabellen (1936). RM. 15.—, geb. RM. 16.50

Das vorliegende Buch wächst inhaltlich über eine Einführung hinaus und wird zu einem Handwerkszeug für den Forscher, der mit kolloiden Stoffen zu tun hat. Das Buch will kein Lehrbuch sein, sondern die wissenschaftliche und technische Forschung anregen und fördern. Diese hohe Absicht gibt dem Buche einen besonderen Wert, um so mehr, als sie vom Verfasser nicht ausgesprochen wird. Deshalb wird das Buch auch eine gute Aufnahme und die gebührende Anerkennung finden. (Farben-Zeitung.)

Einführung in die Lehre von den Kolloiden

Unter Mitarbeit zahlreicher Fachgenossen herausgegeben von Professor Dr. **H. Bechhold.** VIII, 160 Seiten, mit 86 Abbildungen. (1934). RM. 9.—, geb. RM. 10.—

INHALT: **1. Was sind Kolloide?** Von Prof. Dr. *H. Bechhold*-Frankfurt a. M. — **II. Die Herstellung von kolloiden Systemen.** Von Prof. Dr. *R. Schwarz*-Königsberg. (Mit 3 Abb.) — **III. Die Kolloidteilchen als physikalische Molekeln.** (Brownsche Bewegung, Diffusion, osmotischer Druck, Sedimentation, Schwankungserscheinungen.) Von Prof. Dr. *Lothar Hock*-Gießen. (Mit 7 Abb.) — **IV. Grenzflächen und Grenzflächenvorgänge.** Von Dr. *E. Heymann*-London. (Mit 6 Abb.) — **V. Sole, Gele, Koagele unter wesentlicher Berücksichtigung ihrer nichtelektrischen, nichtoptischen Eigenschaften.** Von Prof. Dr. *Lothar Hock*-Gießen. (Mit 10 Abb.) — **VI. Elektrische Eigenschaft kolloider Systeme.** Von Dr. *E. Heymann*-London. (Mit 9 Abb.) — **VII. Trennung und Reinigung von Kolloiden.** (Dialyse, Elektrodialyse, Ultrafiltration, Elektro-Ultrafiltration.) Von Dr. *F. Erbe*-Frankfurt a. M. (Mit 6 Abb.) — **VIII. Optik der Kolloide.** Von Prof. Dr. *E. A. Hauser*-Wien. (Mit 20 Abb.) — **IX. Erforschung** der Kolloide mit Röntgenstrahlen. Von Dr. *R. Brill*-Heidelberg. (Mit 25 Abb.)

Wir sind des öfteren schon um Rat nach einem derartigen Buch angegangen worden: das lebhafte Bedürfnis nach einer kurzen zeitgemäßen Einführung in die Kolloidchemie dürfte durch dieses Buch erfüllt werden. (Kunststoffe.)

Die Welt der vernachlässigten Dimensionen

Eine Einführung in die moderne Kolloidchemie mit besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendungen. Von Prof. Dr. **Wo. Ostwald** (Universität Leipzig). 11., unveränderte Auflage. XVI, 325 Seiten, mit 43 Abbildungen und 7 Tafeln. (1937). Kart. RM. 10.80

INHALT: I. Die Grunderscheinungen des kolloiden Zustandes, Kolloide als disperse Systeme. Die Herstellungsmethoden kolloider Lösungen. — II. Systematik der Kolloide. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Kolloide in ihrer Abhängigkeit vom Dispersitätsgrad. — III. Die Zustandsänderungen der Kolloide. — IV. Die wissenschaftlichen Anwendungen der Kolloidchemie. — V. Die technischen und praktischen Anwendungen der Kolloidchemie.

Grundriß der Kolloidchemie. Von Prof. Dr. **Wo. Ostwald**, Leipzig. Siebente Auflage. 1. Hälfte. VI, 329 Seiten, mit 60 Abbild. und 5 Tafeln. (1923). RM. 7.20

HANDBUCH DER KOLLOIDWISSENSCHAFT

IN EINZELDARSTELLUNGEN

Band I: *WO. OSTWALD*

LICHT UND FARBE IN KOLLOIDEN

Eine phänomenologische Monographie

Erster Teil:

Optische Heterogenität, Polarisation, Drehung, Allgemeine Adsorption, Heterogenitätsfarben, Brechung. (Die Ergebnisse bis 1914.) 556 Seiten, mit 127 Textfiguren, 79 Tabellen, 17 Tafeln (darunter 5 farbige). (1924). RM. 28.80, geb. RM. 31.50

Band II: *M. SAMEC*

KOLLOIDCHEMIE DER STÄRKE

XX, 509 Seiten, mit 51 Abb. u. 286 Tabellen. (1927). RM. 27.—, geb. RM. 28.80

INHALT (auszugsweise): Allgemeine Charakteristik der Stärkesubstanzen — Die Elementarmolekel der Stärke — Der Aufbau des Stärkekornes — Physikalische Eigenschaften der Stärkekörner — Das Stärkekorn als Sorbens — Verkleisterung der Stärke — Der Stärkekleister und die Stärkelösung — Die wichtigsten zur Charakterisierung der Stärkelösungen benutzten Eigenschaften — Die Stärkesubstanzen als Schutzkolloide — Stärkesubstanzen als Sorbendum — Alterungen der Stärkelösungen — Fällung der Stärkesubstanzen — Die Alkalistärke — Die Formaldehydstärke — Stärkeester — Dextrine

---

Band III: *F.-V. v. HAHN*

DISPERSOIDANALYSE

Die Methoden der Teilchengrößenbestimmung und ihre theoretischen Grundlagen

XXIV, 553 Seiten, mit 165 Abbildungen und 110 Tabellen. (1928). RM. 35.—, geb. RM. 37.50

INHALT: Einleitung — Optische Dispersoidanalyse — Filtrations-Dispersoidanalyse — Diffusiometrische Dispersoidanalyse — Die dispersoidanalytische Anwendung des Stokesschen Gesetzes — Die dispersoidanalytische Messung der Oberfläche der Mizellen — Einige spezielle Methoden — Autorenregister — Stoffregister — Sachregister

---

Band IV: *M. SPIEGEL-ADOLF*

DIE GLOBULINE

XVI, 452 Seiten, mit 68 Figuren u. 300 Tabellen. (1930). RM. 29.50, geb. RM. 31.50

INHALT: I. Chemie der Globuline — II. Globuline und Laugen — III. Globuline und Säuren — IV. Globuline und Neutralsalze — V. Globuline und Schwermetallsalze, Kolloide und Biokolloide — VI. Die Globuline in Medizin und Biologie

---

Band V: *E. L. LEDERER*

KOLLOIDCHEMIE DER SEIFEN

XVI, 430 Seiten, mit 74 Abbildungen, 3 Tafeln (eine davon mehrfarbig) u. 244 Tabellen (1932). RM. 38.—, geb. RM. 39.80

INHALT (Hauptkapitel): I. Einleitung — II. Eigenschaften der reinen Seifen — III. Verhalten der Seifen in Gegenwart von Elektrolyten und Nichtelektrolyten — IV. Die Waschwirkung der Seifen — V. Die Kolloidchemie des technischen Verseifungs- und Seifenbildungsprozesses — VI. Die Metallseifen — VII. Seifenähnliche Substanzen — Autoren- und Sachregister

---

Band VI: *WO. PAULI* und *E. VALKÓ*

KOLLOIDCHEMIE DER EIWEISSKÖRPER

2., völlig neubearb. Aufl. XIV, 353 S., mit 152 Abb. u. 121 Tab. (1933). RM. 28.—, geb. RM. 30.—

INHALT: 1. Physikalische Chemie der Aminosäuren und der Polypeptide — 2. Chemie der Eiweißkörper — 3. Das Gleichgewicht Eiweiß-Proton — 4. Die Ionisation der Eiweißsalze — 5. Die isoelektrische und isoionische Reaktion der Eiweißkörper — 6. Ionenbindung an Eiweiß in Neutralsalzlösungen — 7. Die Löslichkeit der Eiweißkörper — 8. Die Denaturierung der Eiweißkörper — 9. Röntgenstruktur der Eiweißkörper — 10. Die elektrolytische Beweglichkeit der Eiweißionen — 11. Hydratation der Proteine — 12. Der osmotische Druck der Eiweißlösungen — 13. Das Zentrifugieren der Eiweißlösungen und das Molekulargewicht — 14. Die Quellung der Eiweißkörper — 15. Die innere Reibung der Eiweißlösungen — 16. Die Dielektrizitätskonstante der Eiweißlösungen — 17. Optische Eigenschaften der Eiweißlösungen — 18. Die Oberfläche von Eiweißlösungen — 19. Die Wechselwirkung von Eiweißkörpern mit Kolloiden.

Weitere Bände sind in Vorbereitung

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Kolloidchemische Technologie. Ein Handbuch kolloidchemischer Betrachtungsweise in der chemischen Industrie und Technik.

Unter Mitarbeit von über 30 Fachgenossen herausgegeben von Dr. **Raph. Ed. Liesegang**, Frankfurt a. M. 2., vollständig umgearb. Aufl. VIII, 1085 Seiten, mit 376 Abbildungen und zahlreichen Tabellen. (1932). R. 68.—, in Halbleder geb. RM. 72.—

Um das großangelegte Handbuch der Kolloidchemischen Technologie von R. E. Liesegang auch denen zugänglich zu machen, die sich nur für ein bestimmtes Anwendungsgebiet interessieren, wurde das Gesamtwerk in 8 Einzelausgaben aufgeteilt. Jeder Teil ist einzeln käuflich und enthält die inhaltlich eng verwandten Arbeitsgebiete und bildet ein in sich abgeschlossenes Ganzes.

EINZELAUSGABEN *Ausführliche Prospekte kostenlos!*

Teil 1. 92 Seiten, mit 18 Abbildungen. RM. 6.—

Die Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe von Dr.-Ing., Dr. phil. Josef Reitstötter-Berlin — Adsorptions- (Entfärbungs-)mittel (mit Ausnahme der Aktivkohle) von Dr.-Ing. Paul Mautner-Konstanz (Baden) — Aktive Kohle von Prof. Dr. Werner Mecklenburg-Moskau — Die Seifen von Arthur Imhausen und Dr. Werner Prosch-Witten — Putzmittel von Dr. phil. Carl Lüdecke-Berlin-Steglitz — Schmiermittel von Dr. Egon Eichwald-Amsterdam.

Teil 2. 212 Seiten, mit 140 Abbildungen und 4 Kurven. RM. 16.—

Textilindustrie von Dr. Rudolf Auerbach-Berlin — Kunstseide von Dr. O. Faust-Berlin — Papier von Prof. Dr. C. G. Schwalbe-Eberswalde — Holz-Imprägnierung von Dr. Albrecht v. Skopnik-Berlin — Farbenbindemittel, Farbkörper und Anstrichstoffe von Dr. Ernst Stern-Berlin *(Erschien auch als Sonderausgabe: Preis RM. 5.40)* — Tinten von Dr. Ing. W. Leonhardi-Dresden.

Teil 3. 126 Seiten, mit 52 Abbildungen. RM. 8.—

Leim und Gelatine von Prof. Dr. E. Sauer-Stuttgart — Klebstoffe und Kitte von Dr. phil. Otto Rammstedt-Chemnitz — Gerberei von Prof. Dr. Otto Gerngroß-Berlin.

Teil 4. 156 Seiten, mit 64 Abbildungen und 1 Tafel. RM. 10.—

Plastizität und Plastizierung von Josef Obrist-Brünn — Plastische Massen von Ing. Otto Manfred-Berlin — Kautschuk von Prof. Dr. E. A. Hauser-Frankfurt a. M. — Elektrotechnische Isolierstoffe von Dr. Hans Stäger-Baden (Schweiz) — Asphalte und Teere von Dr. Albrecht v. Skopnik-Berlin.

Teil 5. 110 Seiten, mit 33 Abbildungen. RM. 7.—

Keramik von Dr. H. Kohl-Vordamm *(Erschien auch als Sonderausgabe: Preis RM. 4.—)* — Portlandzement von Dr. G. Frenkel-Berlin — Gips von Dr.-Ing. Paul Neuschul-Prag — Glas von Dr. Raph. Ed. Liesegang-Frankfurt a. M. *(Erschien auch als Sonderausgabe: Preis RM. 4.—.)*

Teil 6. 116 Seiten, mit 39 Abbildungen. RM. 8.—

Wasser und Abwasser von Dr. Sierp-Essen — Emulsionszerstörung in der Erdölindustrie von Dr. Rudolf Koetschau-Hamburg — Elektroosmose von Dr. Erwin Mayer-Berlin.

Teil 7. 96 Seiten, mit 2 Abbildungen. RM. 6.—

Molkereiprodukte von D. Sc. William Clayton-London — Lipoide von Dr. Bruno Rewald-Hamburg — Zuckerindustrie von Erich Gundermann-Gronau (Hann.) — Mehl und Brot von Dr. E. Berliner-Frankfurt a. M. — Bierbrauerei und Kolloidchemie von Fritz Emslander-Regensburg — Pflanzenschutz von Dr. A. Chwala-Wien — Düngemittel von A. Retter, Dipl.-Chemiker, Hamburg.

Teil 8. 104 Seiten, mit 33 Abbildungen. RM. 7.—

Metallurgie von Prof. Dr. F. Sauerwald-Breslau — Flotation von Dr. Erwin Ed. Mayer-Berlin — Photographie von Dr. Raph. Ed. Liesegang, Frankfurt a. M.

Die Darstellungen der einzelnen Teildisziplinen in den Kapiteln stellen eine erhebliche Bereicherung des Schrifttums der chemischen Technologie dar, da der Technologe im vorliegenden Werke Dinge findet, die er vergeblich selbst in größeren „Technologien" sucht. (Österreich. Chemiker-Zeitung.)

Kolloide in der Technik.

Von Dr. Raphael Ed. Liesegang, Frankfurt a. M. VIII, 157 Seiten. (1923). *(„Wissenschaftliche Forschungsberichte", Band IX.)* RM. 3.60, geb. RM. 4.70

Inhalt: I. Leim, Gelatine — II. Andere Klebstoffe — III. Schutzkolloide — IV. Plastische Massen — V. Gerberei — VI. Seife — VII. Öle, Harze — VIII. Kautschuk — IX. Papier — X. Textilindustrie, Färberei — XI. Metalle — XII. Keramik — XIII. Lebensmittel — XIV. Photographie, Reproduktionstechnik.

Die Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe.

Ein Hand- und Hilfsbuch für Chemie und Industrie der Kolloide. Von Prof. Dr. The Svedberg, Universität Upsala. XII, 507 Seiten. 3. Auflage. Mit 60 Abbildungen u. 3 Tafeln. (1922). RM. 13.50, geb. RM. 15.—

Die Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe.

Von Dr.-Ing. Dr. phil. Josef Reitstötter, Berlin-Friedenau. Lex.-Format, IV, 62 Seiten, mit 2 Abbildungen. (1927). *(Sonderausgabe aus der „Kolloidchemischen Technologie".)* Herausgegeben von Dr. R. E. Liesegang. RM. 2.70

Kleines Praktikum der Kolloidchemie
Von Prof. Dr. **Wo. Ostwald**, Leipzig. Mitbearbeitet v. Paul Wolski u. Dr. A. Kuhn. Achte Auflage. XII, 174 Seiten, mit 21 Textfiguren. (1935). Kart. RM. 3.60

Kolloidwissenschaft, Elektrotechnik und heterogene Katalyse. Von Prof. Dr. **Wo. Ostwald**, Leipzig. *(Sonderausgabe aus „Kolloid-Beihefte", Bd. 32.)* IV, 113 Seiten, mit 63 Abbildungen. (1930). RM. 5.—

Metastrukturen der Materie. Von Dr. **Wolfgang Ostwald**, ord. Professor der Kolloidchemie an der Universität Leipzig. Akademische Antrittsvorlesung, gehalten am 18. Mai 1935 in der Universität Leipzig. 20 Seiten, mit 1 Abbildung. *(Sonderausgabe aus den Kolloid-Beiheften.)* (1935). RM. —.80

Wörterbuch der Kolloidchemie
Von Dr. **Alfred Kuhn**. IV, 179 Seiten, 47 Abb. und 37 Tabellen. (1932.) Geb. RM. 8.—
Der Verfasser hat mit großer Sorgfalt und Fachkenntnis die einschlägigen Begriffe und Ausdrücke zusammengestellt und dabei auch die technologische Seite berücksichtigt, soweit das im Rahmen eines kleinen und handlichen Wörterbuches möglich erschien. Die Anschaffung dieses vorzügl. ausgestatteten Wörterbuches ist allen an der Kolloidwissenschaft Interess. angelegentlichst zu empfehlen. (Gummi-Ztg.)

Kolloidchemie. Von Dr. **Raph. Ed. Liesegang**, Frankfurt a. M. Zweite, völlig umgearbeitete und erweiterte Auflage. XII, 176 Seiten. *(„Wissenschaftl. Forschungsberichte", Band 6.)* (1926). RM. 7.20, geb. RM. 8.50
INHALT: Synthese — Die Gestalt der Kolloide — Optik — Viskosität — Plastizität — Kapillarität — Adsorption — Kontaktkatalyse — Koagulation — Sedimentation — Elektrizität — Brown'sche Bewegung — Oberflächenspannung — Peptisation — Schutzkolloide — Keimwirkung — Emulsionen — Gallerten — Quellung — Diffusion in Gallerten — Dialyse, Ultrafiltration — Rhythmische Fällungen — Strahlungswirkung auf Kolloide — Klassische Chemie und Kolloidlehre.

Die Grundlagen der Dispersoidchemie. Von Prof. Dr. Andor **Fodor**. Direktor des Instituts für Biochemie und Kolloidchemie der hebräischen Universität Jerusalem. VIII, 280 S., mit 34 Abb. u. zahlr. Tab. (1925). RM. 10.80, geb. RM. 12.60
Inhalt: I. Über das Wesen der dispersen Systeme — II. Die Einwirkung der im Dispersionsmittel mitgelösten Bestandteile auf die grobdispersen bzw. kolloiddispersen Stoffe, die im gleichen Dispersionsmittel verteilt sind. (Die Adsorption). — III. Über die Entstehung disperser Systeme — IV. Über einige Grundgesetze der Dispersoidchemie — V. Die Dispergierungsvorgänge — VI. Die Kondensationsvorgänge — VII. Der Ton als grobdisperses System — VIII. Die Proteine als Beispiel stark solvatisierter Kolloide — IX. Über in Kolloidsystemen verlaufende chemische Reaktionen, insbesondere über die Fermentwirkung.

Chemie und Technologie der Leim- und Gelatine-Fabrikation. **Mit einem Anhang: Sonstige Klebstoffe.** Unter Mitarbeit zahlreicher Fachgenossen herausgegeben von Professor Dr. **O. Gerngroß**, Berlin und Ankara, und Dr. **E. Goebel**, Siegen i. W. XII, 535 Seiten. Mit 150 Abbildungen. (1933). RM. 34.—, geb. RM. 36.—
Es ist so eine Monographie der Industrie des Leimes und der Gelatine entstanden, die bei der bisherigen spärlichen Sammelliteratur über dieses weite Gebiet der Technik als wahre Pionierarbeit gewertet werden muß, und immer ihren Wert beibehalten wird. Wir müssen den Herausgebern, Mitarbeitern und dem Verlag dankbar sein für dieses ausgezeichnete Werk, in dem auch keine Frage auf dem im Titel genannten Teilgebiet der Technik unbehandelt oder unbeantwortet geblieben ist. (Chem. Ztg.)

Leim und Gelatine. Von Prof. Dr. **E. Sauer**, Techn. Hochschule in Stuttgart V, 57 Seiten, mit 40 Abb. im Text. (1927). *(Sonderabdruck aus der „Kolloidchem Technologie", herausgegeben von Dr. Dr. R. E. Liesegang.)* RM. 2.70.

Die Viskosität der Flüssigkeiten. Von **Emil Hatschek**, Fellow of the Inst. of Physics; Lektor der Kolloidchemie am Sir John Cass Technical Inst., London. XII, 225 S., mit 88 Fig. im Text u. 30 Tab. (1929). RM. 12.—, geb. RM. 13.50
Sein Werk ist in der Tat das Buch, das wir seit vielen Jahren nötig gehabt haben. (The industrial chemist.)

Kunstseide. Von Dr. **O. Faust**. 4.—5. erweiterte und umgearbeitete Auflage. VIII, 289 Seiten, mit 96 Abb. und 11 Tab. (1931). RM. 12.—, geb. RM. 13.50
Der Verfasser, der sich nicht nur mit der wissenschaftlichen Seite der Kunstseidenherstellung eingehend befaßt hat, sondern auch über reiche praktische Erfahrungen verfügt, hat es verstanden, überall das vom heutigen Standpunkt wichtige darzustellen und das unwichtige wegzulassen, so daß das Buch frei von jeglichem Ballast ist. Hierin liegt ein ganz besonderer Vorzug des Buches, das im übrigen vorteilhaft praktische Erfahrungen mit theoretischer Betrachtungsweise verbindet. (Angew. Chemie.)

Zelluloseazetate und die anderen organischen Ester der Zellulose. Von Dr. D. Krüger (Berlin-Dahlem). VIII, 391 Seiten, mit 31 Abb. und 37 Tabellen. (1933). RM. 20.—, geb. RM. 21.50.

INHALT: I. Allgemeines über Struktur, Herstellung und Eigenschaften der Zelluloseester. — II. Zelluloseazetate. — III. Die Herstellung der Zelluloseazetate. — IV. Die Untersuchung der Zelluloseazetate. — V. Die technische Anwendung der Zelluloseazetate. — VI. Zelluloseazetat-Mischester. — VII. Zelluloseester mit anderen organischen Säuren.

Man staunt in jedem Kapitel aufs neue über die Fülle des Gebrachten, gleichgültig, ob es sich um die Herstellungsverfahren der Ester oder deren Ausgangsmaterialien handelt. — Die geschickte Verflechtung von Theorie und Praxis verleiht dem Buch einen besonderen Reiz und gibt dem Praktiker so mancherlei Anregungen. *(Chem. Industrie.)*

Adsorptionstechnik. Von Dr.-Ing. Franz Krczil, Aussig a. E. *(„Technische Fortschrittsberichte", Band 34.)* X, 132 Seiten, mit 43 Abb. und 8 Tabellen. (1935). RM. 8.50, geb. RM. 9.50

INHALT (Hauptkapitel): **Allgemeiner Teil.** 1. Adsorption und Adsorptionstechnik — 2. Herstellung technischer Adsorptionsstoffe — 3. Untersuchung technischer Adsorptionsstoffe. — **Spezieller Teil.** I. Anwendungen technischer Adsorptionsstoffe zur Adsorption gasförmiger Phase: 1. Adsorption von Restgasen (Vakuumtechnik) — 2. Gasreinigung — 3. Gasschutz — 4. Gas- und Lufttrocknung — 5. Entschwefeln von Gasen — 6. Gewinnung bzw. Wiedergewinnung von Dämpfen — 7. Anreicherung von Gasen — 8. Gasspeicherung — 9. Kälteerzeugung. — II. Anwendung technischer Adsorptionsstoffe zur Adsorption aus Lösungen: 1. Wasserreinigung. A. Adsorptive Wasserreinigung; a) Trinkwasserreinigung; b) Nutz- und Gebrauchswasser. B. Entchloren von hochgechlortem Wasser; a) Entchloren von Trinkwasser; b) Entchloren von Nutz- und Gebrauchswasser — 2. Spiritusindustrie — 3. Veredlung von Spirituosen — 4. Weinbehandlung — 5. Zuckerindustrie — 6. Stärkezuckerindustrie — 7. Glyzerinindustrie — 8. Öl- und Fettindustrie — 9. Harze und Wachse — 10. Mineralölindustrie — 11. Regenerieren von gebrauchten Schmier- und Isolierölen — 12. Raffination von Waschölbenzol — 13. Chemische Industrie — 14. Zerlegen von Flüssigkeitsgemischen — 15. Gewinnung von gelösten Stoffen — 16. Speichern von gelösten Stoffen; a) Sprengtechnik; b) Hartspiritus; c) Desinfektion und Schädlingsbekämpfung; d) Speichern von Riechstoffen. — III. Anhang: 1. Human- und Veterinärmedizin — 2. Nahrungs- und Genußmittel. Patentverzeichnis — Register.

Glas. Seine Herstellung und Verwendung. Von Dr. F. H. Zschacke, Berlin. Mit einem Begleitwort von Dr. F. Eckert, Berlin. XIV, 208 Seiten, mit 23 Abb. (1930). *(Technische Fortschrittsberichte, Band 24.)* RM. 10.80, geb. RM. 12.—

INHALT: I. Die Glasrohstoffe und die Methoden zu ihrer Untersuchung — II. Das Aufbereiten und Mischen der Rohstoffe — III. Das Schmelzen des Glases — IV. Das Glas im Verarbeitungszustande — V. Das Kühlen des Glases — VI. Die Wärmeeigenschaften des Glases — VII. Elastische Eigenschaften — VIII. Die optischen Eigenschaften der Gläser — IX. Die elektrischen Eigenschaften des Glases — X. Das Verhalten des Glases gegen Gase und Flüssigkeiten — XI. Die chemische Analyse des Glases — XII. Zusammensetzung und Eigenschaften der technischen Gläser — XIII. Die Bearbeitung des fertigen Glaskörpers — XIV. Glasfehler — XV. Kristallisation und Konstitution der Silikate — XVI. Die Konstitution des Glases — XVII. Maschinen zur Verarbeitung des Glases — XVIII. Die in der Glasindustrie verwendeten Öfen und die feuerfesten Materialien — Zusammenfassende Literatur — Autoren- und Sachregister.

Kolloidchemie des Glases. Von Dr. R. E. Liesegang, Frankfurt a. M. V, 44 Seiten, mit 12 Abbildungen. (1931.) (Sonderausgabe aus: *R. E. Liesegang, Kolloidchemische Technologie, 2. Aufl.)* RM. 4.—

INHALT: Glaszustand — Teilchengröße der Rohstoffe und in der Schmelze — Kühlung und Härtung — Entglasungen — Opal- und Milchglas — Mattätzung und Politur — Zerbrechen und Zerschneiden von Glas — Das Färben der Gläser — Viskosität — Gase und Wasser im Glas.

Zement. Von Dipl.-Ing. F. Wecke, Oppeln. VIII, 95 Seiten, mit 55 Abb. (1930). *(Technische Fortschrittsberichte, Band 25.)* RM. 4.30, geb. RM. 5.40

INHALT: **I. Der Begriff „Zement" — II. Der Portlandzement — III. Hüttenzemente — IV. Spezialzemente — V. Tonerdezemente** — Statistisches und Wirtschaftliches — Patentregister, Autoren- und Sachregister.

Der wohlbekannte Zementfachmann gibt in diesem Buche eine Übersicht der Entwicklung der Zemente und der Zementindustrie in den letzten drei Dezennien in einer meisterhaft klaren, bestimmten und kurzen Form. *(Ztschr. Physik. Chem.)*

Der Magnesit und seine Verarbeitung. Von Dipl.-Ing. R. Banco, Essen (Ruhr). Mit einer Einführung von Dr. Karl A. Goslich, Berlin. VIII, 64 Seiten, mit 26 Abb. (1932). *(Technische Fortschrittsberichte, Band 28.)* RM. 5.—, geb. RM. 5.80

INHALT: (Hauptkapitel): Einleitung. 1. Rohmagnesit — 2. Der kaustisch gebrannte Magnesit — 3. Der Sintermagnesit — 4. Formsteine aus Magnesit — 5. Die Mikrostruktur der Magnesitsteine — Literaturverzeichnis — Sachregister.

Kolloidchemie in der Keramik. Von Dr.-Ing. Hans Kohl, Berlin-Charlottenburg. V, 52 Seiten, mit 20 Abbildungen. (1931). (Sonderausgabe aus: *R. E. Liesegang, Kolloidchemische Technologie, 2. Aufl.).* RM. 4.—

INHALT: **A. Allgemeine Keramik.** 1. Rohstoffe — 2. Einteilung der Tonwaren — 3. Die Aufbereitung der keramischen Massen und ihre Prüfung — 4. Die Formgebung — 5. Das Trocknen — 6. Das Brennen — 7. Glasuren — 8. Farben — **B. Spezielle Keramik.** 1. Ziegel- und Baukeramiken — 2. Feuerfeste Erzeugnisse — 3. Töpfereierzeugnisse — 4. Steingut — 5. Steinzeug — 6. Porzellan.

Aus enger Verbindung zwischen Technik und Wissenschaft hervorgegangen, gibt das Buch eine wertvolle Zusammenfassung dessen, was die Kolloidchemie für die Keramik sowohl bezüglich der Erklärung bekannter Vorgänge als auch in bezug auf neue Möglichkeiten in der Entwicklung der keramischen Industrie geleistet hat. In diesem Sinne wird das Buch zur Vertiefung des Verständnisses und als Quelle neuer Anregungen ein zuverlässiger Ratgeber sein. *(Tonindustrie-Ztg.)*

Wärmewirtschaft in der keramischen Industrie
Von Dr. Walter Steger, Priv.-Doz. für Keramik an der Technischen Hochschule, Berlin. X, 147 Seiten, mit 48 Abbildungen u. zahlr. Tabellen. (1927). *(Wärmelehre und Wärmewirtschaft in Einzeldarstellungen. Band 5).* RM. 7.20, geb. RM. 8.50

INHALT: A. Wirkung des Trocknens und Brennens auf keramische Erzeugnisse — B. Das Trocknen in der Keramik — C. Das Brennen in der Keramik — D. Meßgeräte zur Überwachung des Trocken- und Brennbetriebes — E. Organisation der Wärmeüberwachung — F. Beispiele von Wärmebilanzen. Anhaltszahlen für den Wärmebedarf zum Brennen von keramischen Erzeugnissen — Anhang: Zahlentafeln für den praktischen Gebrauch — Literatur — Autorenregister — Sachregister.

Die Schrift ist eine hervorragende Bereicherung der keramischen Literatur und verdient weiteste Verbreitung in der keramischen Industrie, wo sie nur Gutes stiften kann, indem sie anregt und hilft, die brenntechnischen Prozesse in bezug auf Wirtschaftlichkeit zu untersuchen und entsprechend zu leiten. *(Sprechsaal.)*

Filme und Fäden. IX. Verhandlungsbericht der Kolloid-Gesellschaft. Hauptvorträge, gehalten auf der IX. Hauptversammlung der Kolloid-Gesellschaft in Mainz vom 28.—30. September 1932. Herausgegeben von Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig. *(Sonderheft der Kolloid-Zeitschrift, Bd. 61, Heft 2.)* 184 Seiten, mit 134 Abbildungen. (1932). RM. 12.—

Röntgenoskopie und Elektronoskopie von dispersen Systemen, Fäden, Filmen und Grenzschichten. X. Verhandlungsbericht der Kolloid-Gesellschaft. Hauptvorträge, gehalten auf der X. Hauptversammlung der Kolloid-Gesellschaft in Hannover vom 17.—20. September 1934. Herausgegeben von Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig. *(Sonderheft der Kolloid-Zeitschrift, Band 69, Heft 3.)* 137 Seiten, mit 139 Abb. (1935). Kart. RM. 9.—

Latex (Kautschukmilchsäfte.) Sein Vorkommen, seine Gewinnung, Eigenschaften sowie technische Verwendung. Von Dr. Ernst A. Hauser. Mit einem Anhang: Patentübersicht. Bearbeitet von Dr. Carl Boehm von Boernegg. XII, 231 Seiten, mit 74 Abb. (1927). RM. 12.—, geb. RM. 13.50

INHALT: Vorbemerkung. Historisches — Die wichtigsten Kautschuk-, Guttapercha- und Balatapflanzen — Die Gewinnung des Latex — Der Latex — Das spezifische Gewicht des Latex — Die Viskosität des Latex — Die Nichtkautschukbestandteile des Latex — Andere Latices — Die Koagulation des Latex — Die Gewinnung von „Whole Latex Rubber" — Konservierung und Versand von Latex — Die Konzentration des Latex — Vulkanisierter Latex — Die industrielle Verwendung von Latex — Der innere Aufbau des Kautschuks — Anhang: Patentübersicht.

In vorliegender Monographie über Latex werden vor allem die neuesten, zumeist kolloidchemischen Forschungen, ferner die neuesten auf Latex bezüglichen Verfahren sowie die bis heute bekanntgewordenen technischen Anwendungsmöglichkeiten besprochen, doch finden auch ältere Angaben Berücksichtigung. *(Die chem. Industrie.)*

Fortschritte in der Kautschuk-Technologie. Von Dr. F. Kirchhof. *(„Technische Fortschrittsberichte", Band 13.)* XII, 201 Seiten, mit 66 Abbildungen. (1927). RM. 9.—, geb. RM. 10.50

INHALT (Hauptkapitel): I. Wirtschaftliches. II. Technologisches: 1. Gewinnung von Kautschuklatex (Zapfverfahren) — 2. Kautschuklatex — 3. Moderne Methoden der Rohgummiaufbereitung — 4. Rohgummiverarbeitung — 5. Zusatzstoffe zu Kautschukmischungen 6. Kautschuklösungsmittel und Kautschuklösungen — 7. Kautschukvulkanisation — 8. Vulkanisationsbeschleuniger — 9. Kautschukregeneration und -regenerate — 10. Syntetischer Kautschuk, Hydrokautschuk, Cyclokautschuk, Hochpolymere — 11. Neuere Verwendung und Verwendungsmöglichkeiten für Rohgummi und Regenerate — 12. Mechanisch-technologische Kautschukprüfung.

. . . zeichnet sich durch klare Übersichtlichkeit des vorhandenen reichen Stoffes aus. Insbesondere der technologische Teil, der, von der Gewinnung des Latex ausgehend, über die Verwendung des Latex in der Gummiindustrie bzw. in anderen Industrien, bis zur künstlichen Kautschukherstellung viel Neues bringt, ist eine wertvolle Bereicherung der Kautschukfachliteratur. — Zusammenfassend kann gesagt werden, daß das vorliegende Werk eine wertvolle Neuerscheinung der Gummiliteratur ist, dessen Beschaffung jedem seienden oder werdenden Fachmann, wer über Neuheiten der Industrie auf dem laufenden sein will, nicht dringend genug empfohlen werden kann. *(Gummi-Zeitung.)*

Schwefel. Von Dr. Erich Thieler, Frankfurt a. M. VIII, 132 Seiten, mit 24 Abbildungen und 3 Kartenskizzen. (1936). *(Technische Fortschrittsberichte, Band 38.)* RM. 8.—, geb. RM. 9.—

Für Deutschland bildet die Stein- und Braunkohle eine Rohstoffquelle für die Schwefelgewinnung in Form des Gasschwefels, was ganz besonders in dem Buche ausführlich erörtert wird. Es wird so dem deutschen Standpunkt besonders Rechnung getragen. Die wirtschaftliche Seite der Schwefelgewinnung ist eingehend behandelt und ebenso die einschlägige Patentliteratur übersichtlich zusammengestellt. *(Angew. Chemie.)*

Das Buch gibt einen zusammenfassenden Überblick über die Gewinnung und Verarbeitung des Schwefels, soweit er in elementarer Form vorliegt. Außer der chemischen und technischen Seite werden auch die wirtschaftlichen Verhältnisse berücksichtigt. Die Behandlung des Stoffes geschieht in dem Rahmen, der für die Technischen Fortschrittsberichte als kurze, aber gründliche und übersichtliche Unterrichtsbücher gegeben ist. *(Metall und Erz.)*

Das Buch ist als Spezialwerk sehr zu begrüßen, weil der Schwefelinteressent hier praktisch alles, was er braucht, in übersichtlicher Weise zusammengestellt findet. Auch auf die Darstellung der wirtschaftlichen Seite des Gebietes ist großer Wert gelegt. . . . Neben schönem Druck sind die wohlgelungenen Abbildungen lobend hervorzuheben. Insgesamt also eine erfreuliche Bereicherung der Spezialitteratur. *(Ztschr. f. Elektrochemie.)*

Mehlchemie. Neue Erkenntnisse auf dem Gebiete der Müllerei und Bäckerei. Von Prof. Dr. Karl Mohs, Direktor des Staatlichen Institutes für Müllerei in Berlin. 3., umgearbeitete Aufl. VIII, 172 Seiten, mit 24 Abb. (1931). Geb. RM. 8.—

Das vorliegende Buch verfolgt den Zweck, dem chemisch nicht vorgebildeten Müller und Bäcker durch gemeinverständliche Darstellungen die Anfangsgründe der Chemie und insbesondere der Mehlchemie zu vermitteln . . . infolge der anschaulichen, meisterhaften Darstellungsweise wohl geeignet ist, die gesteckte Aufgabe zu erreichen. *(Chemiker-Zeitung.)*

Kolloid-Zeitschrift, Zeitschrift für wissenschaftliche u. technische Kolloidchemie. Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie und für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft. Herausgegeben von Prof. Dr. Wolfgang Ostwald, der Referatenteil unter der Redaktion von Dr. Raphael Ed. Liesegang, der Patentteil von Dipl.-Ing. Dr. Dr. J. Reitstötter. Monatlich 1 Heft. 3 Hefte (im Umfange von etwa 25 Bogen = 400 Seiten) bilden einen Band. Bis Mitte 1938 sind 84 Bände erschienen. Im Jahre erscheinen 4 Bände. Preis des Bandes RM. 20.—

Kolloid-Beihefte (Ergänzungshefte zur Kolloid-Zeitschrift). Monographien zur reinen und angewandten Kolloidwissenschaft, herausgegeben von Prof. Dr. Wolfgang Ostwald. Erscheint in zwanglosen Heften. 12 Hefte (etwa 500 Seiten) bilden einen Band. Bis Mitte 1938 sind 47 Bände erschienen. Preis des Bandes RM. 18.—

Generalregister der „Kolloid-Zeitschrift" Band 1—50 (1906—1930) und der „Kolloidchemischen Beihefte" Band 1—30 (1909—1930). Herausgegeben von Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig. Bearbeitet von Dr. Katharina Popp, Dresden. VI, 488 Seiten. (1931). RM. 30.—, gebunden RM. 33.—

Erst mit diesem ausführlichen Register wird der reiche Inhalt der Zeitschrift erschlossen. Es ist ein unentbehrlicher Bestandteil für jeden, der die Zeitschriften besitzt. Darüber hinaus stellt das Register eine ausgezeichnete Bibliographie der Kolloidliteratur dar.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Buchdruckerei Richard Hahn (H. Otto) in Leipzig

meint zu werden. Es kann aber in Frage gestellt werden, ob man in einem System, in welchem zwischen den verschiedenen Konstituenten, mögen sie molekularer oder kolloider Dimension sein, reversible Gleichgewichte herrschen, die ersteren als „echter" gelöst als die letzteren ansehen kann. Nach der Ansicht des Verfassers kann man dies nicht tun; es ist besser, von der totalen Löslichkeit der Seifen zu sprechen.

Schon Mc Bain hat gezeigt, daß die Seifengerinnsel-Fasern eine bestimmte Löslichkeit besitzen[12]). Aus den hier mitgeteilten mikroskopischen Beobachtungen geht hervor, daß Kristalle der neutralen Seifen immer, wenn Gleichgewicht herrscht, bei ganz bestimmten Konzentrationen auftreten, daß die Seifen also, wenigstens bei niedrigerer Temperatur, wohldefinierte Sättigungskonzentrationen besitzen.

Die Verhältnisse in den Seifenlösungen werden nun dadurch kompliziert, daß die Sättigungskonzentration durchaus nicht immer mit der Konzentration der tatsächlich in Lösung vorhandenen Seifensubstanz identisch ist. Betreffs Natriumlaurat ist dies wohl der Fall; die Sättigungsgrenze liegt hier bei Zimmertemperatur bei etwa 0,05 m und bei dieser Konzentration befindet sich tatsächlich 0,05 Mol Natriumlaurat pro Liter in Form von Konstituenten verschiedener Art und verschiedenen Assoziationsgrades in Lösung. Wenn die Sättigungskonzentration aber unterhalb der kritischen Konzentration liegt, wie es in den Palmitatlösungen bei Zimmertemperatur der Fall ist, so sind die Verhältnisse anders. Die Hydrolyse ist hier verhältnismäßig groß und das gebildete saure Palmitat schwerlöslich. Deshalb scheidet sich ein großer Teil der aufgelösten Substanz als saure Seife aus der Lösung aus, und die Sättigungsgrenze wird hierdurch nach oben verschoben. Die Sättigungsgrenze liegt bei Zimmertemperatur bei 0,002 m, die Konzentration des tatsächlich in gelöstem Zustand vorhandenen Palmitats ist aber nur 0,00042 m (außerdem kommt noch als Folge der Hydrolyse eine der der Hydroxylionenkonzentration entsprechende Menge Alkaliionen in der Lösung vor) [13]).

Außer demjenigen kolloiden Anteil, welcher sich mit den übrigen Konstituenten in reversiblem Gleichgewicht befindet (das „Assoziationskolloid"), können die Seifenlösungen aber gelegentlich noch eine andere Art kolloider Substanz enthalten. Diese tritt oberhalb der Sättigungskonzentration auf; ihr Vorkommen beruht darauf, daß die Seife sich nicht aus der übersättigten Lösung abgeschieden hat, sondern in kolloider Verteilung gelöst geblieben ist. Ein solches System befindet sich nicht im Gleichgewicht; es nähert sich aber diesem Zustand mit größerer oder kleinerer Geschwindigkeit (bisweilen sehr langsam), was in der Änderung seiner Eigenschaften zum Vorschein kommt[14]). Für jede Seife scheint es gewisse Konzentrations- und Temperaturgebiete zu geben, innerhalb denen sie besonders große Neigung zur Bildung eines solchen „Übersättigungskolloides" hat. Dieser Umstand ist oft unberücksichtigt geblieben, was zu der Auffassung beigetragen hat, daß die Seifen keine bestimmte Löslichkeit haben.

Zu diesen für die Konstitution der Seifenlösungen wichtigen Fragen kommen wir in einer späteren Arbeit dieser Reihe ausführlicher zurück.

Zusammenfassung.

1. Die Seifenlösungen sind systematisch unter dem Mikroskop durchforscht worden. Es sind für jede Seife das Vorkommen von drei verschiedenen kristallisierten Konstituenten nachgewiesen. In den größten Verdünnungen treten Kristalle der freien Fettsäure auf, in einem Zwischengebiet kommen Kristalle der sauren Seife und bei höherer Konzentration Kristalle der neutralen Seife vor. Die Identität der verschiedenen kristallisierten Substanzen ist durch Schmelzpunktsbestimmungen, Analysen sowie durch verschiedene ältere und neuere Beobachtungen festgestellt worden.

2. Bei Erwärmen der Seifenlösungen schmelzen die suspendierten Kristalle der freien Fettsäure bei deren gewöhnlicher Schmelztemperatur; die Kristalle der sauren Seife erfahren schon bei bedeutend niedrigerer Temperatur eine Umwandlung. Das saure Laurat, Myristat und Palmitat geht hierdurch direkt in eine flüssig-kristalline Substanz über; die Umwandlung des sauren Stearats geschieht in zwei Stufen. In größeren Verdünnungen wird das anisotrop-flüssige Umwandlungsprodukt der sauren Seife bei weiterem Erwärmen der Seifenlösung zersetzt, wobei isotrope Öltropfen von geschmolzener Fettsäure entstehen. Diese Reaktionen und Umwandlungen sind reversibel.

3. Durch die mikroskopische Untersuchung ist bestätigt worden, daß die Trübung des „ersten Trübungsgebietes" durch kristallisierte oder ge-

[12]) J. W. Mc Bain, Seifensieder-Ztg. **46**, 137 und 181 (1919).

[13]) P. Ekwall, Acta Acad. Aboensis, math. physic. VI, **2** (1928).

[14]) P. Ekwall, Acta Acad. Aboensis, math. physic. IV, **6**, 153f. (1927); Z. physik. Chem., Abt. A **161**, 195 (1932).

schmolzene freie Fettsäure, diejenige des „zweiten Trübungsgebietes" durch kristallisierte saure Seife bzw. durch deren flüssig-kristallines Umwandlungsprodukt verursacht wird.

4. Die Lage der mikroskopisch festgestellten Grenzen zwischen den ersten und zweiten Trübungsgebieten stimmen mit den früher nephelometrisch bestimmten, sowie mit den mittels indirekter Methoden festgelegten unteren Konzentrationen für das Auftreten saurer Seife, überein.

5. Für die neutrale Seife ist unterhalb des Umwandlungspunktes der sauren Seife bzw. des Schmelzpunktes der Fettsäure eine bestimmte Sättigungskonzentration festgestellt worden. Die Löslichkeit der Seifen wird diskutiert und es wird betont, daß das „Asoziationskolloid", welches mit den molekulardispersen Konstituenten der Seifenlösungen im Gleichgewicht steht, als ebenso „echt gelöst", angesehen werden muß wie diese. Das gilt dagegen dem „Übersättigungskolloid" gegenüber nicht, welches gelegentlich in Seifenlösungen oberhalb deren Sättigungskonzentration auftritt. Die Aufmerksamkeit wird auch auf den Umstand gerichtet, daß, wegen der Abscheidung schwerlöslicher Hydrolyseprodukte, die Sättigungsgrenze in Richtung höherer Konzentration verschoben werden kann; aus ihrer Lage kann man deshalb nicht immer auf die tatsächlich in Lösung vorhandene Seifensubstanz schließen.

Mittels der Temperatur-Konzentrationsdiagramme wird ein Überblick über das Vorkommen fester und flüssiger Abscheidungen in den Seifenlösungen gegeben.

Über einige grundlegende Gesichtspunkte zur Erkenntnis des Fließ- und Lagerzustandes von Stauben.

Von O. Brandt. (Eingegangen am 2. September 1938.)

(Aus dem Physikalischen Institut der Universität Köln.)

Die wissenschaftlichen Untersuchungen über die Natur der Aerokolloide haben sich vor allen Dingen auf den Schwebezustand erstreckt. Dagegen fanden die gröberen Zerteilungen (z. B. Industriestaube) sowie die lagernden dispersen Systeme größere Aufmerksamkeit von seiten der Staubtechnik, da ihre Erforschung von wesentlichem praktischen Interesse ist. Es hat sich dabei herausgestellt, daß zwischen den Eigenschaften der kolloiden und denen der gröberen Schwebstoffe in Gasen grundsätzliche Unterschiede nicht vorhanden sind, daß sich ihre Verschiedenheiten vielmehr aus der stetigen Änderung der mechanischen Eigenschaften ergeben (Fallgeschwindigkeit, Brown'sche Bewegung, spezifischer Bremsweg usw.). Ebenso ist auch der Unterschied zwischen schwebendem und lagerndem Staub rein mechanisch gegeben; die Begriffe Sol und Gel können aus der Hydrokolloidik keinesfalls unmittelbar in die Aerokolloidik übertragen werden. Die Aufgabe der nachfolgenden Untersuchungen, die verschiedenen Zustände der Staube unter einheitlichen Gesichtspunkten zu behandeln, macht es notwendig, zunächst zu einigen an sich bekannten Ergebnissen über die Struktur der dispersen Phase, besonders zu der Frage der strittigen „Gashüllen" zusammenfassend kurz kritisch Stellung zu nehmen. Im Schrifttum über den lagernden Staub haben sich nämlich vereinzelt Ansichten über diese sogenannte Gashülle halten können, die an Schwebstoffen einwandfrei widerlegt werden konnten. Die daran anschließende systematische Zusammenstellung der grundlegenden Eigenschaften lagernder und fließender Staube mittlerer Schichtdicke wird an elementaren Versuchen durchgeführt. Hierbei wird dem weniger beachteten Fließzustand besondere Aufmerksamkeit geschenkt, da von diesem Zwischenglied zwischen schwebendem und lagerndem Staub aus gesehen Bindungen und Unterschiede der verschiedenen Zustände besonders deutlich werden. Im Interesse der Einheitlichkeit erscheint es gegeben, auch bekanntere Zusammenhänge in der Darstellung kurz mitaufzuführen.

Bemerkungen über das Vorhandensein von Gashüllen.

Im allgemeinen sieht man heute die Schwebstoffe in Gasen als instabile Gebilde an, die in ihrem gasförmigen Träger einer dauernden Aggregierung durch Zusammenstöße untereinander und einer Sedimentierung durch Zusammenstöße mit dem Boden (bzw. Wandung) unterworfen sind. Die Schnelligkeit dieser Vorgänge ist durch die Wahrscheinlichkeit der Zusammenstöße bestimmt. Nach den sehr genauen Messungen über die Aggre-

gationsgeschwindigkeit in Aerosolen[1]) sowie nach direkten Untersuchungen[2]) muß man annehmen, daß fast alle dieser Zusammenstöße effektiv sind. Nur unter extremen Bedingungen, wie z. B. bei starker unipolarer Aufladung, zeigen sich Anzeichen einer gewissen Stabilisierung[3]). Sie ist aber ihrem Wesen nach ganz anders geartet als die elektrische Stabilisierung elektrokratischer Hydrosole[4]).

Bemerkungen über das Vorhandensein von stabilisierenden Schichten an der Phasengrenze, entsprechend der Stabilisierung solvatokratischer Hydrosole, sind zwar häufig zu finden, doch beruhen sie durchweg auf Vermutungen und nur zum weitaus geringeren Teil auf experimentellen Befunden. Wo diese vorhanden sind, handelt es sich aber stets um geringfügige, meistens von den Fehlergrenzen überdeckte Erscheinungen. Andere Untersuchungen wiederum sind keinesfalls dazu angetan, einen entscheidenden Beitrag zu liefern. Mag nun eine geringfügige Verschiebung des Prozentsatzes der effektiven Zusammenstöße durch adsorptive Vorgänge vorhanden sein oder nicht, so läßt sich heute doch mit Sicherheit aussagen, daß die Größenordnung der Aggregationsgeschwindigkeit dadurch keineswegs verändert wird. Eine besondere Stabilisierung ist also für den Schwebstoff weder notwendig noch charakteristisch.

Nun entscheidet nicht allein die fehlende Stabilisierung die Frage nach dem eventuellen Vorhandensein einer Gashülle. Bekanntlich hat der Streit über die Dicke adsorbierter Gasschichten seinerzeit auch in die Aerokolloidik hinübergegriffen. Trotz der Langmuir'schen Theorie konnte sich die Ansicht, daß die Aerosolpartikel von einer aus vielen Molekelschichten bestehenden Gashülle umgeben seien, eine Zeit lang durchsetzen. Von einer so ausgeprägten Gashülle wird man eine Änderung der physikalischen Eigenschaften der Partikel erwarten können. Die naheliegendste, allerdings recht grobe Untersuchung ist die Feststellung des spezifischen Gewichts der Partikel, das sich aus der Stokes'schen Formel bei gemessener Fallgeschwindigkeit und bekanntem Radius ergibt oder die Feststellung des Radius bei vorgegebenem spezifischem Gewicht. Bei diesen Messungen müssen sich Anomalien ergeben, da der effektive Radius durch eine Hülle vergrößert werden muß. Tatsächlich sind solche Anomalien gefunden worden und haben zu erheblichen Verwirrungen geführt. Gleichzeitige Anomalien in der Verdampfung (Hg-Nebel) schienen die Hypothese einer adsorbierten Gashülle erheblicher Schichtdicke weitgehend zu stützen[5]). Die endgültige Lösung der Frage wurde erst durch die Messungen von K. Schäfer und von R. Nestle[6]) gebracht. In diesen konnte der einwandfreie Nachweis geführt werden, daß das Vorhandensein der strittigen Gashüllen durch eine chemische Veränderung der Schwebepartikel vorgetäuscht wurde, infolge der Chemosorption von Bestandteilen des Trägergases. Auch die bekannten Ergebnisse von Durau[7]) widersprechen der Annahme von adsorbierten Gasschichten, die mehr als höchstens monomolekular sind; ganz abzusehen von den umfassenderen Vorstellungen über das Wesen adsorptiver Vorgänge im allgemeinen, die man heute auf Grund zahlreicher Arbeiten gewonnen hat.

Trotzdem haben sich Reste der widerlegten Ansichten bis in das neueste Schrifttum hinüber-

---

[1]) Vgl. bei A. Winkel und G. Jander, Schwebstoff in Gasen (Stuttgart 1934); R. Whytlaw-Gray und H. S. Patterson, Smoke (London 1932); W. Cawood und R. Whytlaw-Gray, Trans. Faraday Soc. **1936**, 1059. In diesen Arbeiten weiteres Schrifttum.

[2]) N. Fuchs, Acta Physicochimica USRR. **3**, 819 (1935).

[3]) N. Fuchs und J. Petrjanow, ebenda, S. 827.

[4]) Die gleichsinnig geladenen Teilchen, denen die schwebende Gegenladung in der Schwebstoffwolke fehlt, da weder elektrische Doppelschichten noch Gegenionen vorhanden sind, rufen ein Raumladungsfeld hervor, in dem die Teilchen nach außen wandern und an den Gefäßwänden sehr schnell zur Abscheidung kommen (vgl. N. Fuchs und J. Petrjanow, Acta Physicochimica URSS. **3**, 827, 1935). Die Stabilisierung gegen die Aggregation wird also mit einer sehr beschleunigten Abscheidung erkauft. Bei der großen Ausdehnung atmosphärischer Wolken kann eine solche Stabilisierung schon eher wirksam werden, da die Strecke, um die die Partikel im Raumladungsfeld der gleichsinnig geladenen Wolke nach außen wandern, gegen die Ausmaße der Nebelwolke nicht so stark ins Gewicht fallen. Wird diese Nebelwolke von Luftströmungen über Gebiete geführt, die mit der Wolke gleichgeladen sind, so setzen sich die Nebeltropfen den elektrischen Feldkräften entsprechend nicht ab. Solche „trockenen" Nebel sind häufiger beobachtet worden. (Vgl. A. Wigand, Physik. Z. **27**, 803, 1926.) Der Gedanke, laboratoriumsmäßig stabile Nebel herzustellen, deren Abwanderung zu den Gefäßwänden durch eine mit dem Nebel gleichsinnige Ladung verhindert werden soll, ist natürlich abwegig, da ein solches Gefäß stets einen Faraday-Käfig darstellt.

[5]) A. Krassilschikow, Kolloid-Z. **76**, 138 (1936); E. I. Rumjanzeva, Z. Chemie (russ.) **2**, 2 (1931). Eine vollständige Zusammenstellung des älteren Schrifttums z. B. bei W. Gerlach, Hdb. d. Physik, Bd. 22, herausgegeben von H. Geiger (Berlin 1926).

[6]) K. Schäfer, Z. Physik **77**, 198 (1932); R. Nestle, ebenda, S. 174.

[7]) F. Durau, Z. Physik **37**, 419 (1926) und viele spätere Arbeiten desselben Verfassers.

retten können. Zum Teil stellt man sich die Wirkung der Hülle dabei noch viel gröber vor als in den eben besprochenen Fällen. Hier sei z. B. an die Mißverständnisse erinnert, zu denen die Eigenschaften lagernder Staubschichten geführt haben. Selbstverständlich haben die in den Poren und Kanälen usw. eingelagerten Gasmengen einen erheblichen Einfluß auf die Eigenschaften des Staubes. Als Hüllen sind sie aber nicht zu verstehen, da man diese Bezeichnung nur einer durch molekulare Kräfte gebundenen Schicht zuweisen kann, die auch eine glatte Oberfläche überziehen würde. Ebensowenig sind die in den Zwischenräumen zwischen den lagernden Staubkörnern eingebetteten Gase, die infolge des hohen Strömungswiderstandes in den Staubschichten häufig sehr hartnäckig festgehalten werden, an die Staubkörner selbst gebunden. Auch die weiter unten angegebenen Untersuchungen geben, wie zu erwarten, keinerlei Anhaltspunkte für die erwähnten Gashüllen.

Abgrenzung der Zustände.

Da das Schwebstoffteilchen also keine für den Schwebezustand notwendige und charakterstische Stabilisierung aufzuweisen hat, kann es auch aus diesem Zustand ohne jede Strukturänderung ausscheiden. Das Bedürfnis zur Schaffung übergeordneter Gesichtspunkte in der Kolloidik hat dazu geführt, daß die für die Hydrokolloidik gebräuchlichen und definierten Begriffe Sol und Gel teilweise auch in die Aerokolloidik übernommen wurden, obgleich weder dem schwebenden noch dem lagernden Staub eine weitere für den Sol- bzw. Gelcharakter typische Eigenschaft zukommt als nur die des Schwebens oder Abgelagertseins. Das Gebiet des schwebenden von dem des lagernden Staubes ist zunächst nur durch den Unterschied getrennt, daß im ersten Falle alle Schwebstoffteilchen durch das zusammenhängende Dispersionsmittel voneinander geschieden sind, während im zweiten Falle die Gesamtheit der Partikel ein zusammenhängendes Staubgerüst bildet, in dessen Zwischenräumen ein Teil des ehemaligen Trägergases als ebenfalls zusammenhängendes Gasskelett eingelagert ist. Zwischen diesen beiden Zuständen ist aber der erwähnte Übergangszustand des fließenden Staubes sehr bemerkenswert, dem durchweg weniger Aufmerksamkeit gewidmet wird, als es aus theoretischen und praktischen Gesichtspunkten wünschenswert wäre. Um auch dieses Gebiet des fließenden Staubes systematisch einzureihen, empfiehlt sich folgende Einteilung:

1. Im Schwebstoff wird das Gesamtgewicht der Partikel vom Dispersionsmittel, dem Trägergas, getragen. Die Gewichtsbelastung des Gases ist $k \cdot G$ (k = Fließfaktor; G = Staubgewicht). Dabei ist $k = 1$.

2. Im lagernden Staub wird das Gesamtgewicht vom Staubgerüst selbst getragen. Das in den Zwischenräumen befindliche Gasskelett ist gewichtsentlastet. Dabei ist $k = 0$.

3. Im fließenden Staub verteilt sich die Tragwirkung auf beide Anteile des Gemenges. Ein Gewichtsanteil des äußerlich zusammenhängend erscheinenden Staubganzen wird vom Gasskelett und der übrige Anteil vom Staubgerüst (Gerüstwiderstand und Reibung) getragen. Dabei ist $0 < k < 1$.

Die Tragfähigkeit des Gasskeletts ist natürlich an die Bedingung gebunden, daß das in den Zwischenräumen zwischen den Staubkörnern vorhandene Gas nicht augenblicklich, sondern nur langsam der Belastung ausweichen, d. h. aus dem Staub ausströmen kann. Diese Bedingung ist nur dann gewährleistet, wenn der Strömungswiderstand zwischen den Staubschichten groß ist. Er hängt in erster Linie vom Dispersitätsgrad und von der Dicke der Staubschicht ab. Der Fließzustand ist daher gerade für feine Staube typisch. Zur näheren Erläuterung der Verhältnisse mögen nachfolgende Versuche dienen.

Versuchsanordnung.

Da die gegenseitige Beweglichkeit der Staubkörner zur Darstellung der einfachsten Verhältnisse nur durch unmittelbare Reibung behindert sein soll, kommen Staube, die schon im Schwebezustand zur Flockenbildung neigen, nicht in Betracht, da in diesen die einzelnen Partikel nicht freibeweglich, sondern durch orientierende Kräfte aneinander gebunden sind. Aus demselben Grunde sind haftende oder verbackende Körner unbrauchbar. Benutzt wurde als Modellstaub Lykopodiumpulver (r = ca. 15 μ). Zur Bestätigung der allgemeineren Gültigkeit der Ergebnisse dienten Kontrollversuche an feinem Quarzsand und an Flugasche (aus einem Elektrofilter, diese zeigt allerdings leichte Klumpenbildung).

Die Staubschüttung wurde in einem zylindrischen Gefäß von 3 cm lichter Weite vorgenommen. Die Dicke der Staubschicht schwankte zwischen 40 und 110 cm. Die Höhe des jeweiligen Staubspiegels (Lagerhöhe) wurde auf einem eingeätzten Maßstab abgelesen. Um den locker eingefüllten Staub vor wilden Erschütterungen zu bewahren, wurde das Gefäß in einer erschütterungsfreien Aufhängung A_1 mit der Öldämpfung $\ddot{O}$ befestigt. Eine reproduzierbare Erschütterung

konnte durch das Stahlband S bewirkt werden, das bis zu einer bestimmten Marke gespannt wurde und beim Abschnellen mit dem Gummikopf auf das Gefäß G auftraf (Fig. 1).

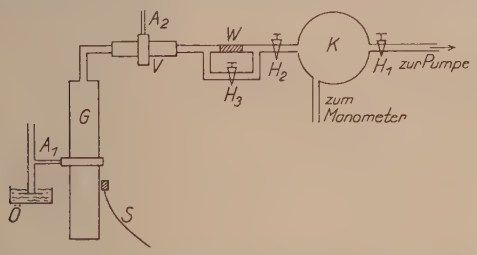


Fig. 1. Anordnung zur Untersuchung des Staubes bei verschiedenen Drucken.

Um in G einen gewünschten Gasdruck einstellen zu können, wurde G mit dem Vakuumschlauch V über den Kolben K mit einer rotierenden Ölluftpumpe (Grenzvakuum $^1/_{100}$ mm Hg) verbunden. Eine von der Pumpe auf das Gefäß übergehende Erschütterung wurde durch eine erschütterungsfreie Fassung A_2 des Vakuumschlauchs vermieden. Der Strömungswiderstand W, der durch H_3 kurzgeschlossen werden konnte, ermöglichte ein sehr langsames Pumpen, was für einige Versuche notwendig war.

Versuchsergebnisse:

a) Bei einem vorsichtigen Einschütten des Staubes füllt dieser das Gefäß zunächst bis zur Höhe h_0 aus. Der Staubspiegel sinkt aber noch stetig tiefer, da der Staub sich im Fließzustand befindet und die Staubpartikel sich noch nicht gegenseitig abgestützt haben. Der eingefüllte Staub enthält in den Zwischenräumen erhebliche Mengen Luft, die infolge des Strömungswiderstandes nur sehr langsam entweichen können und als Puffer gegen das Zusammensinken des Staubes wirken. Das Staubgewicht G wird also zum großen Teil noch vom Gasskelett getragen und der darauf entfallende Gewichtsanteil beträgt $k \cdot G$, wobei der oben definierte Fließfaktor $0 < k < 1$ ist. Während des langsamen Zusammensinkens geht die Belastung zu einem immer größeren Anteil $(1—k) \cdot G$ auf das Staubgerüst über (Fig. 2). Schließlich ist $k = 0$ geworden. Der Staub hat seine lockerste Lagerung bei der Schütthöhe h_s erreicht.

b) Das Volumen des Staubes bei dieser ersten Lagerung wird als Schüttvolumen bezeichnet. Das Volumen des Gasskeletts hat sein Maximum, das es im lagernden Staub annehmen kann. Die Staubkörner befinden sich in lockerster Lagerung, zwischen ihnen können außerdem durch „Brükkenbildungen“ noch erhebliche Hohlräume enthalten sein[8]). Der Zustand ist labil, da sich durch dichtere Lagerung, Einsturz der Brücken usw. der Staub in einen energieärmeren Zustand begeben kann. Nur bei sorgfältigster erschütterungsfreier Aufhängung wird das Schüttvolumen überhaupt längere Zeit erhalten. So sank im angeführten Versuch der Staubspiegel in 5 Tagen nur um 2,5 mm, während er bei einer Aufstellung unter der Einwirkung der normalen Gebäudeerschütterungen in einem Tag um etwa 1 cm sank.

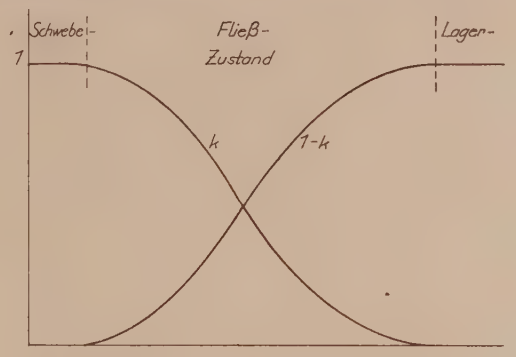


Fig. 2. Die verschiedenen Zustände des Staubes definiert durch die Größe des Fließfaktors k.

c) Bei einer Erschütterung wird die Lagerung zerstört. Sie wurde im Versuch in der oben beschriebenen Weise bewirkt. Man beobachtet zunächst ein plötzliches sprunghaftes Sinken des Staubspiegels um die Einsturzhöhe Δh (Fig. 3; $a \rightarrow b$), dem ein langsames Absinken folgt ($b \rightarrow c$). Die Beobachtung erklärt sich leicht. Der durch den Einsturz des Staubgerüstes seiner Stütze beraubte Staub fällt zusammen, und zwar so lange, bis er von der Pufferwirkung des Gasskeletts aufgefangen wird. Dies ist in dem Augenblick der Fall, in dem in jeder Schicht der Druck im Gasskelett dem Druck des darüber lagernden Staubes das Gleichgewicht hält. Diese Eigenschaft verdankt das Gasskelett ersichtlich seiner Volumelastizität. Nur in dem Maße, in dem durch das langsame Entweichen der Druck vermindert wird, kann der Staub weiter zusammensinken. Der Staub befindet sich wieder im Fließzustand. Während des Einsturzes ist der Fließfaktor sprunghaft von 0 bis fast auf 1 angestiegen (vgl. f). Während des Fließens geht er allmählich auf 0 zurück (Fig. 4). Sobald $k = 0$ geworden ist, hat der Staub eine neue Lagerung erreicht (Fig. 3; $c \rightarrow a$). Der Vorgang läßt sich häufig wiederholen.

[8]) R. Meldau und E. Stach, VDI. Berichtsheft **1936**, 139 und 143.

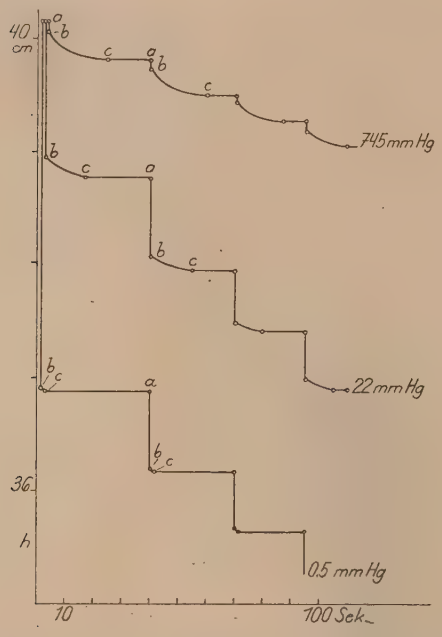


Fig. 3. Bei einer Erschütterung (Punkt *a*) fällt der Staubspiegel von der Lagerhöhe *h* sprunghaft um die Einsturzhöhe Δh (*a* bis *b*). Bei *b* wird er von der Pufferwirkung des Gasskeletts abgefangen und geht durch den Fließzustand (*b* bis *c*) in eine neue Lagerung (*c* bis *a*) über usw.; $a \rightarrow b$ und $b \rightarrow c$ sind druckabhängig.

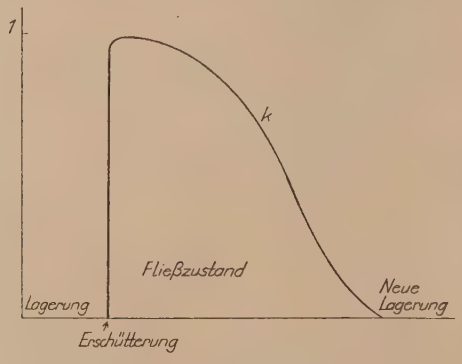


Fig. 4. Das Verhalten des Fließfaktors *k* nach dem Einsturz der alten Lagerung bis zum Aufbau der neuen. Das Gebiet $0 < k < 1$ kennzeichnet den Fließzustand.

Die Staublagerung wird dabei von mal zu mal enger. Der Wert, den der Faktor *k* im Augenblick des Einsturzes einnimmt, wird immer geringer und er fällt in immer kürzerer Zeit wieder auf 0 ab. Der Vorgang des Fließens wird dadurch weniger ausgeprägt und schließlich unmerklich, d. h. die neue Lagerung wird sehr schnell erreicht. Tabelle I gibt die Verhältnisse wieder.

Tabelle I.

Höhe der Lagerung cm	Einsturzhöhe cm	Fließhöhe cm	Fließdauer sec
40,3	→40,15	→39,6	23
39,6	39,5	39,0	20
39,0	38,9	38,55	17
38,55	38,4	38,1	14
	usw. bis*)		
35,85	35,8	35,75	3
35,75	35,7	35,68	1
35,68	35,65	—	0

32,5 bis 32,0 mit 30 Erschütterungen.
32,0 bis 31,5 mit 55 Erschütterungen.
31,5 bis 31,2 mit 100 Erschütterungen.

Grenzhöhe nach längerer Rüttlung 28,5 cm.

*) Die Bruchteile der Millimeter sind grob geschätzt.

d) Der Staubspiegel nähert sich einer Grenzlage, der Rüttelhöhe h_r, die auch bei beliebig häufiger Erschütterung nicht unterschritten werden kann. Wenn der Staub sein Rüttelvolumen erreicht hat, ist die Lagerung der Staubkörner bekanntlich die engste praktisch mögliche. (Sie stimmt nicht mit der theoretisch engsten Lagerung von Kugeln überein.) [9]) Das Volumen des Gasskeletts ist ein Minimum. Bei weiterer Erschütterung können sich die Staubkörner wohl gegeneinander verschieben, das Gasskelett ist aber nicht mehr belastbar, so daß es auch keine tragende Wirkung mehr auszuüben vermag[10]).

e) Zusammenfassend ergibt sich also, daß der Wert, den der Fließfaktor *k* nach dem Einsturz der Lagerung annimmt, eine Funktion der Lagerhöhe ist und bei der Schütthöhe seinem Höchstwert 1 nahesteht, bei der Rüttelhöhe seinen Tiefstwert 0 erreicht hat. Von weiterer Bedeutung ist die Fließdauer, d. h. also die Zeit, die zwischen dem Zusammenbruch der alten Lagerung und dem Aufbau der neuen vergeht. Sie ist um so größer, je langsamer der Staubspiegel zwischen den aufeinanderfolgenden Lagerungen absinkt.

[9]) E. Manegold, R. Hofmann und K. Solf, Kolloid-Z. **56**, 143 (1931).

[10]) Eine weitere Verminderung des Staubvolumens unter das Rüttelvolumen ist nur unter Anwendung äußerer Kraft (Pressen) möglich. Hierbei werden die Staubkörner unter Verformung in die noch vorhandenen Zwischenräume eingepreßt. Da der Strömungswiderstand für die in den Zwischenräumen vorhandene Luft nun sehr groß ist, kann diese nur schwer entweichen. Das Gasskelett wird also unter Druck gesetzt und kann schließlich einen erheblichen Teil des Außendrucks aufheben. Die Pressung lufthaltiger Staube macht daher bekanntlich Schwierigkeiten.

Nach Tabelle I ist die Fließdauer ebenfalls eine Funktion der Lagerhöhe. Sie ist außerdem in weitesten Grenzen von Art und Feinheit des Staubes abhängig, denn je schneller das Gas aus dem Staub entweichen kann, um so schneller sinkt der Staubspiegel ab. Maßgebend hierfür ist vor allem die Größe s/R, wo s — das Gewicht der Raumeinheit des Staubes — den Druck bestimmt, unter dem das austretende Gas steht, und R den Strömungswiderstand angibt, den es im Staub findet. Je größer der Druck und je geringer der Widerstand, um so schneller entweicht das Gas. Der Strömungswiderstand R ist wiederum eine Funktion der Lagerhöhe und der Staubfeinheit, so daß die Verhältnisse ziemlich verwickelt liegen. Sie im einzelnen zu verfolgen, erübrigt sich hier, da es doch unmöglich ist, sie im Einzelfall mit genügender Genauigkeit anzusetzen. Es genügt zunächst durchaus, zu erkennen, daß die Fließdauer um so größer ist, je leichter und feinteiliger der Staub ist.

Fließfaktor und Fließdauer bestimmen die Fließfähigkeit des Staubes. Auch diese steht beim Schüttvolumen ihrem jeweiligen Bestwert nahe und hat beim Rüttelvolumen den Wert 0 erreicht.

Es besteht nun die Möglichkeit, den Fließzustand über die Fließdauer hinaus aufrecht zu erhalten, wenn eine neue Erschütterung erfolgt, bevor der Staub in seiner neuen Lagerung zur Ruhe gekommen ist. Eine solche dauernde Aufeinanderfolge von Erschütterungen wird als Rüttlung bezeichnet. Es läßt sich leicht einsehen, daß der Fließzustand so lange aufrecht erhalten wird, wie die Rütteldauer (d. h. die Zeit zwischen zwei Rüttelstößen) geringer ist als die Fließdauer. Während des Rüttelvorgangs bleibt das Gasskelett dann durchgehend belastet und der Staub sinkt mit einer Geschwindigkeit zusammen, die zunächst durch den Gasaustritt bestimmt wird. Da die Fließdauer mit der Lagerhöhe abnimmt, wird ein Punkt erreicht, an dem sie geringer ist als die Rütteldauer. Von da ab bleibt der Staub nicht durchgehend im Fließzustand, sondern er nimmt zwischen den Rüttelstößen jedesmal den Lagerzustand auf. Die Rüttlung ist natürlich nicht das einzige Mittel, um den Aufbau einer neuen Lagerung zu verhindern. Gültig bleibt aber allgemein, daß, je länger die Fließdauer ist, um so längere Zeit auch der Staub durchgehend im Fließzustand gehalten werden kann. Für alle irgendwie gearteten Bewegungen des Staubes ist diese Tatsache ausschlaggebend, wie weiter unten noch kurz angedeutet wird.

Versuche bei vermindertem Druck.

Es liegt nahe, das Gasskelett durch Veränderung des Gasdruckes zu beeinflussen, da sodann eine Änderung aller der Eigenschaften des Systems zu erwarten ist, die vom Gasskelett getragen werden, während die Invarianz anderer Eigenschaften deren Unabhängigkeit vom Gas beweist. Eine Veränderlichkeit wird z. B. überall da in Erscheinung treten, wo die Pufferwirkung des Gasskeletts eine Rolle spielt, da die Volumelastizität mit dem Gasdruck variiert. Es ergibt sich auch die Gelegenheit, auf die anfangs erwähnten recht groben Vorstellungen über die vermeintliche Bedeutung der „Gashüllen" in der Staublagerung zurückzugreifen. Man ist nämlich teilweise soweit gegangen anzunehmen, daß die „Gashüllen" als Zwischenglied zwischen den lagernden Partikeln am Gerüstaufbau der Lagerung unmittelbar beteiligt seien. In diesem Falle müßte die Lagerung gegen eine Veränderung des Gasdruckes empfindlich sein. Es läßt sich anschließend leicht zeigen, daß dies nicht der Fall ist, und es erscheint angebracht, diese einfachen Versuche zu wiederholen, da gerade ähnliche ältere Versuche bei vermindertem Druck mißgedeutet wurden.

f) Wird im Kolben K ein Unterdruck hergestellt, Hahn H_1 geschlossen, H_2 und H_3 geöffnet, so quillt der Staub auf, da wegen der Differenz zwischen dem Druck im Gasskelett und dem Druck über dem Staubspiegel der Staub vom Gasskelett gehoben wird. Der Staub kann dabei bis fast auf das doppelte seines Schüttvolumens aufquellen, ohne äußerlich gesehen seinen Zusammenhang zu verlieren. Die Luft entweicht aus dem Staub zum Teil in großen Blasen. (Ist der Unterdruck allerdings zu groß, so wird der Staub aufgewirbelt.) Der Staub sinkt schließlich wieder auf die Schütthöhe h_s zurück. Der Vorgang läßt sich wiederholen, bis schließlich der durch das Grenzvakuum der Pumpe festgelegte Druck herrscht.

Bemerkenswert ist also, daß auch bei diesem Druck noch der Staubspiegel auf die alte Schütthöhe zurücksinkt und diese durch die Evakuierung nicht beeinflußt wird.

Noch eindeutiger wird dies, wenn das Auspumpen unter Einschalten des Strömungswiderstandes W (H_3 geschlossen) erfolgt. Die Luft wird dann so langsam abgesaugt, daß die anfangs vorhandene Staublagerung gar nicht erst durch das Aufquellen zerstört wird. Die erschütterungsfreie Aufhängung sorgt dafür, daß sie auch nicht durch eine Erschütterung zusammenbricht. Es

gelingt dann abzupumpen, ohne daß sich der Staubspiegel bewegt. Die Unveränderthеit der Lagerung ist also ein eindeutiges Zeichen dafür, daß das Gas nicht in der Form der erwähnten Gashüllen an der Abstützung des Staubgerüstes beteiligt ist. Ebensowenig läßt sich irgendeine andere Äußerung dieser Gashüllen (immer in dem oben definierten Sinne als polymolekulare Schicht) angeben.

g) Bei einem Einschütten des Staubes direkt ins Vakuum ist allerdings die bei Normaldruck erreichte Schütthöhe nicht herzustellen. Dies ist durchaus verständlich, da die Pufferwirkung des Gasskeletts sodann fehlt, der Staub hart einfällt und durch seine Wucht seine lockerste Lagerung durchschlägt. Es ergibt sich allgemein, daß der Staub seine lockerste Lagerung bei der Schütthöhe oder nach einer Erschütterung seine nächstmögliche lockerste Lagerung nur dann einnimmt, wenn er sich ihr durch einen ausgeprägten Fließzustand bei möglichst langsamem Absinken des Staubspiegels asymptotisch nähert. Der Aufbau der Lagerung wird also wohl vom Gasskelett gesteuert, doch ist sein Einfluß auf sie mit dem Erreichen der Lagerung beendet.

h) Führt man die Versuche wie unter c) bei vermindertem Druck aus, so findet man als auffälligste Erscheinung, daß die Einsturzhöhe Δh mit abnehmendem Druck stark zunimmt (Fig. 3). Unterhalb eines Druckes von ca. 1 mm Hg ist das dem Einsturz nachfolgende Fließen nicht mehr zu bemerken (Fig. 3, Kennlinie für 0,5 mm Hg). Der Druck des Gases ist zu gering, um überhaupt noch eine merkliche Pufferwirkung zu ermöglichen.

Da sich an der Einsturzhöhe und ihrer Abhängigkeit von den maßgebenden Größen die Bedeutung des Gasskeletts besonders eindringlich ersehen läßt, sollen die Zusammenhänge kurz eingehender formuliert werden: Das Volumen des Gasskeletts betrug bei der lockersten Lagerung etwa 55 Proz. vom Volumen des Gemenges, der Druck war gleich dem Außendruck p_0. Es kann angenommen werden, daß bei der Plötzlichkeit des Einsturzes der Teil der Luft, der aus dem Staub augenblicklich entweicht, zu vernachlässigen ist, so daß die gesamte Luft des Gasskeletts verdichtet wird. Der Staub wird von der Pufferwirkung abgefangen, sobald der Druck p_x in jeder Schicht dem Druck der darüber lastenden Staubsäule x das Gleichgewicht hält. Die Wucht des einstürzenden Staubes, die eine zusätzliche Komprimierung hervorruft, kann bei der geringen Einsturzhöhe leichter Staube unbeachtet bleiben. Nimmt man weiterhin das Schüttgewicht s (Gewicht der Raumeinheit des Staubes) über die ganze Lagerung als konstant an, so nimmt p_x proportional mit x zu. Es folgt also:

$$p_x = p_0 + k \cdot s \cdot x \cdot q.$$

Das Gasskelett verringert sich beim Einsturz um das Volumen $\Delta h \cdot q$ (q = Gefäßquerschnitt). Das neue Volumen ist $(h_s \cdot 0{,}55 - \Delta h) \cdot q$. Aus dem pv-Diagramm (Fig. 5) folgt die Beziehung:

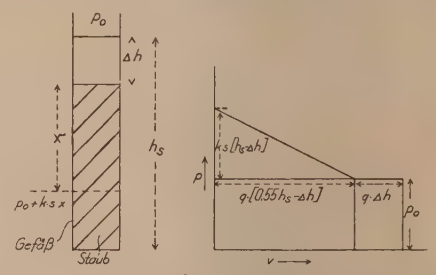


Fig. 5. Druck-Volumverhältnisse beim Einsturz um Δh- und pv-Diagramm zur Berechnung von Δh.

$$\frac{1}{2}(h_s - \Delta h) \cdot k \cdot s \cdot (h_s \cdot 0{,}55 - \Delta h) = p_0 \cdot \Delta h.$$

Daraus ergibt sich:

$$\Delta h = 0{,}777 \cdot h_s + \frac{p_0}{s \cdot k} - \sqrt{1{,}555\, h_s \cdot \frac{p_0}{s \cdot k} + \left[\frac{p_0}{s \cdot k}\right]^2 + 0{,}49\, h_s^2}.$$

Über den Fließfaktor k ist zunächst nichts bekannt. Es wurde aber schon erwähnt, daß er beim Einsturz der lockersten Lagerung wahrscheinlich sprunghaft von 0 bis auf fast 1 ansteigt[11]). Daher wird zunächst $k = 1$ gesetzt. Der Wert von s verändert sich zwar mit der Einsturzhöhe etwas, kann jedoch genügend genau konstant mit 0,35 g/cm³ angesetzt werden. Das Ergebnis der experimentellen Prüfung der errechneten Werte ist in Tabelle II mitgeteilt.

Man sieht, daß eine bemerkenswerte Abweichung zwischen Rechnung und Versuch erst bei ziemlich niedrigen Drucken eintritt. Diese letztere Tatsache erklärt sich aus der erwähnten Eigenschaft des Fließfaktors k. Aus Tabelle I war zu ersehen, daß die Fließdauer um so kürzer

[11]) Bei einem senkrechten Aufstoßen des Gefäßes führt die Stauboberfläche wegen der Volumelastizität des Gasskeletts Schwingungen von erheblicher Amplitude (mehrere mm) aus, die erst nach etwa 1,5 bis 2 sec abklingen. Auch daraus zeigt sich, daß hauptsächlich das Gas den Staub trägt und die unmittelbare Reibung der Staubkörner verhältnismäßig gering ist. Je mehr sich der Staub seiner Rüttelhöhe nähert, um so schneller klingen wegen der gesteigerten Dämpfung die Schwingungen ab. Schließlich ist die Schwingung nicht mehr bemerkbar. Dies tritt ungefähr bei der gleichen Staubhöhe ein, bei der auch nach Tab. I das Fließen nach dem Einsturz aussetzt.

Tabelle II.

Druck p_0 mm Hg	Schütthöhe cm	Einsturzhöhe Δh cm berechnet	gemessen
745	40	0,15	0,15
225	40	0,49	0,5
132	40	0,82	0,8
66	40	1,56	1,3
26	40	3,4	2,5
0,5	40	9,7	6,5
745	40	0,15	0,15
745	60	0,37	0,35
745	110	1,2	1,4

wird, je mehr sich der Staubspiegel von der Schütthöhe entfernt und der Rüttelhöhe nähert. Sie betrug bei $h = 40$ cm 23 sec, bei $h = 35{,}75$ cm nur noch $\sim$1 sec und war bei $h <$ ca. 35,5 cm bereits unmeßbar, d. h. der Staub wird unmittelbar in einer neuen Lagerung aufgefangen. Wird die Einsturzhöhe Δh nun so groß, daß der Staubspiegel beim Einsturz sogleich bis in dies Gebiet abfällt, so ist die Voraussetzung $k = 1$ nicht mehr erfüllt. Der Staub bleibt schließlich schon in einer neuen Lagerung stecken, bevor er vom Gegendruck des Gasskeletts aufgefangen wird, woraus sich die Abweichung zwischen Rechnung und Messung folgerichtig ergibt.

Wesentlich ist die aus der Übereinstimmung zwischen Rechnung und Messung bei nicht zu niedrigen Drucken folgende Erkenntnis, daß der Fließfaktor k beim Einsturz der lockersten Lagerung tatsächlich dem Wert 1 nahekommt, wie im Vorangehenden angenommen.

Ausblicke auf die allgemeinere Bedeutung des Fließfaktors.

Die Rolle, die der Fließfaktor spielt, erschöpft sich nicht in den erwähnten Erscheinungen. Er bestimmt, wie schon angedeutet, die Fließfähigkeit im weitesten Sinne. Dem Umstand, daß bei einer irgendwie gearteten Bewegung des Staubes aus seiner lockersten Lagerung heraus der Fließfaktor dem Wert 1 nahekommt und von ihm unter den angegebenen Bedingungen nur langsam absinkt, verdankt der Staub seine bekannten flüssigkeitsähnlichen Eigenschaften, wie sie sich beim Ausfließen aus Behältern, Abfließen über geneigte Flächen, Schwingungen der Staubobefläche, der Druckfortpflanzung im Staube und in anderen Eigenschaften auffallend bemerkbar machen. Der Beginn und die Fortdauer des Fließzustandes kann jeweils durch zusätzliche Erschütterung bewirkt werden, wenn die angreifende Kraft selbst nicht in der Lage ist, die Lagerung zu zerstören und die Fließeigenschaften auszulösen. Die innere Reibung, die der einmal begonnenen Bewegung entgegensteht, ist sodann gering, da sie vorwiegend auf Gasreibung beruht. Der Fließzustand kann künstlich noch dadurch gesteigert werden, daß der Staub zum Aufquellen über sein Schüttvolumen hinaus gebracht wird, was sich durch Druckerniedrigung des Außengases [vgl. f)] oder praktischer durch Eindrücken von Preßluft in das Gasskelett bewerkstelligen läßt. Dabei kann k schließlich den Wert 1 erreichen, der Staub steht dann auf der Grenze zum Schwebstoff. Ihre weitere Überschreitung zeigt sich äußerlich in der beginnenden Aufwirblung[12]).

Wird der Staub dagegen von der Lagerung des Rüttelvolumens aus in Bewegung gesetzt, so kann ein Fließen im oben definierten Sinne nicht eintreten, da das Gasskelett nicht mehr belastet werden kann und $k = 0$ bleibt. Der in Bewegung gesetzte Staub rutscht anstatt zu fließen, wobei die Staubschichten unmittelbar aneinander reiben, so daß die innere Reibung bekanntlich um ein Vielfaches größer ist als eben. Die einzige Möglichkeit, den Staub zum echten Fließen zu bringen, besteht darin, die Tragwirkung des Gasskeletts wiederum durch künstliche Maßnahmen hervorzurufen, wie durch Einpressen von Luft, so daß $k > 0$ wird. Es braucht nicht weiter betont zu werden, daß diese Staubeigenschaften für die Staubtechnik von erheblicher Bedeutung sind, so daß man ihnen von dieser Seite weitestgehende Aufmerksamkeit geschenkt hat.

Zusammenfassung.

1. Auch in der Aerokolloidik ist man von der Hypothese einer adsorbierten Gashülle, die mehr als höchstens monomolekular ist, abgegangen. Es besteht erst recht kein Grund, an lagernden Stauben solche Hüllen anzunehmen. Beobachtungen bei der Evakuierung von Staublagerungen, die im Vorangehenden mitgeteilt werden, stützen diese Ansicht.

2. Die Abgrenzung der Gebiete des schwebenden, lagernden und fließenden Staubes ergibt sich aus den Werten des „Fließfaktors“ k, der den Bruchteil bestimmt, mit dem das Gasskelett vom Staubgewicht belastet wird.

[12]) Auch bei heftiger Bewegung des Staubes, z. B. bei schnellem Abfließen über eine geneigte Fläche, kann vom Kopfende der Staubmasse her das Gasskelett dauernd vergrößert werden, so daß der Fließzustand dauernd ausgeprägter wird bis zur teilweisen Aufwirblung (Staublawine).

Im Schwebezustand ($k = 1$) wird die ganze Last vom gasförmigen Dispersionsmittel getragen. Bei der Lagerung hingegen ist $k = 0$, d. h. das zwischenräumliche Gasskelett ist vollkommen gewichtsentlastet. Im Übergangszustand, der als fließender Staub bezeichnet wird, ist $0 < k < 1$, d. h. das Gas ist mit einem Teil des Staubgewichtes belastet. (Bedingung für die Definition ist, daß das System jeweils einheitlich ist, d. h. nicht teils schwebend, teils lagernd vorliegt.)

3. An einfachen Versuchen wird das Verhalten des Staubes dargestellt. Beim Zusammenbruch einer Lagerung durch Erschütterung sinkt der Spiegel des lagernden Staubes sprunghaft um die Einsturzhöhe Δh. Sodann wird der Staub von der Pufferwirkung des volumelastischen Gasskeletts abgefangen. Während die Luft langsam aus dem komprimierten Gasskelett entweicht, sinkt der Staub stetig auf eine neue Lagerung zu. Der Fließzustand ist beendet, wenn k wieder auf den Wert 0 zurückgegangen ist, d. h. sobald die neue Lagerung erreicht ist.

4. Die Größe Δh konnte in Abhängigkeit von Schütthöhe und Luftdruck aus einer Gleichgewichtsbedingung berechnet werden. Aus dem Vergleich der rechnerischen und experimentellen Werte folgt, daß beim Einbruch der lockersten Lagerung (Schüttvolum) der Fließfaktor sprunghaft einen Wert nahe 1 annimmt.

5. Fließfaktor und Fließdauer, die eine Funktion verschiedener Staubgrößen sind, bestimmen die Fließfähigkeit des Staubes. Diese steht bei der lockersten Lagerung ihrem jeweiligen Bestwert nahe, sie ist bei der engsten Lagerung gleich 0, da in diesem Zustand der Fließfaktor und damit auch die Fließdauer Null sind. Die Fließfähigkeit ist für jede irgendwie geartete Bewegung des Staubes ausschlaggebend.

6. Die Versuche bei vermindertem Druck zeigen weiterhin, daß die einmal aufgebaute Lagerung, wie zu erwarten, vom Gasdruck nicht beeinflußt wird. Es ergibt sich dagegen, daß der Staub seine lockerste Lagerung bei der Schütthöhe oder seine nächstmögliche lockerste Lagerung nach einer Erschütterung nur dann einnimmt, wenn er sich ihr durch einen ausgeprägten Fließzustand bei möglichst langsamem Absinken des Staubspiegels asymptotisch nähert. Der Aufbau der Lagerung wird also vom Gasskelett und damit vom Gasdruck gesteuert, da dieser die Sinkgeschwindigkeit des Staubspiegels beeinflußt.

* * *

Herrn Prof. Dr. E. Hiedemann möchte ich auch an dieser Stelle für sein Interesse an dieser Arbeit danken.

Über die Verschiebung der Absorptionsgrenze während der Flockung von Mangandioxydsolen mit Quecksilbersulfatlösung.

Von Ashatakala Purushotham.[1])

(Aus dem Chemischen Laboratorium der Hindu-Universität, Benares.)

(Eingegangen am 20. Juni 1938.)

Die optischen Eigenschaften sind wohl am besten geeignet, das Verhalten kolloider Systeme zu untersuchen, weil bei ihrer Beobachtung das innere Gleichgewicht am wenigsten gestört wird. Die folgenden Untersuchungen wurden zur Aufklärung der Veränderungen im Spektrum vorgenommen, die bei der Koagulation von Mangandioxyd-Sol durch verdünnte Quecksilbersulfatlösungen auftreten.

Experimentelles.

Die Darstellung des Sols und die Prüfung auf Gehalt an Mangandioxyd wurde nach der Methode vorgenommen, die Joshi und Rao in einer früheren Veröffentlichung[2]) angegeben haben. Zur Herbeiführung der Koagulation wurde Quecksilbersulfat von Merck (garantiert extra rein) verwandt. Das Salz wurde mehrfach mit zweimal destilliertem Wasser gewaschen und nach dem Filtrieren entsprechend mit Wasser verdünnt. Das Flockungsgemisch bestand aus gleichen Volumina dieser Lösung von der gewünschten Konzentration und Sol. Als Lichtquelle diente ein Kohlenlichtbogen. Die Küvette mit dem Koagulationsgemisch wurde so aufgestellt, daß der hindurchgehende Lichtstrahl auf den Spalt eines Hilger-Spektrographen mit konstanter

[1]) Übersetzt von H. Kauffmann (Leipzig).

[2]) Joshi und Rao, J. Indian Chem. Soc. 13, 217 (1930).

Ablenkung und drehbarer Trommel fiel, welcher gestattete, Wellenlängen mit einer Genauigkeit von 5 Å direkt abzulesen. Es ließ sich feststellen, daß die Absorptionskanten zufriedenstellend scharf waren und weiterhin, daß ihre Lage vom Stadium der Flockung abhing. Die Beobachtungen wurden abgebrochen, sobald das koagulierende System durch Flockung heterogen wurde, das heißt, sobald örtlich deutlich begrenzte diskrete Teilchen von Geflocktem auftraten.

Tabelle I.

Solkonzentration im Flockungsgemisch: 0,254 g Mangandioxyd im Liter, Konzentration des Flockungsmittels im System: 0,276 Millimol Quecksilbersulfat.

Zeit in Minuten	Absorptionsgrenze am violetten Ende des Spektrums in Å-Einheiten		
	(1)	(2)	(3)
2	4720	4720	4725
5		4640	
7	4570	4580	4555
12	4510		4520
17	4490	4490	4500
22	4500	4500	4510

(1), (2) und (3) sind drei voneinander unabhängige Versuchsreihen mit den gleichen oben angegebenen Konzentrationen, die den Grad der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zeigen. Die Absorptionsgrenze nach dem roten Ende des Spektrums blieb während der Dauer der Flockung unbeeinflußt.

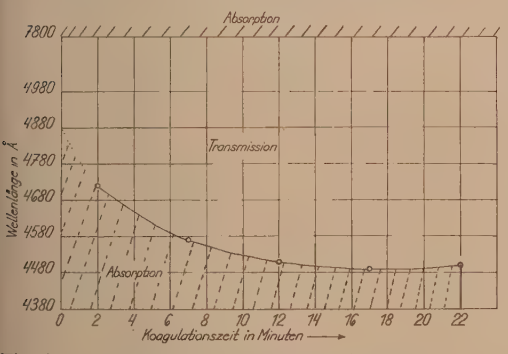


Fig. 1. Spektralverschiebung bei der Koagulation von MnO_2-Sol durch Hg_2SO_4-Lösung.

Diskussion.

Wurde die Elektrolytlösung allein untersucht, so ließ sich eine kontinuierliche Absorption von 4900 Å nach dem Ultravioletten hin beobachten. Das Flockungsgemisch jedoch, also Elektrolyt + Sol, zeigte mit fortschreitender Koagulation eine allmähliche Verschiebung der Absorptionsgrenze gegen das violette Ende des Spektrums. Im Gegensatz dazu blieb das rote Ende fast unbeeinflußt. Am Schluß, also nach Beendigung der Flockung, war die Absorptionsgrenze von 4700 Å bis auf 4500 Å verschoben. Die Ergebnisse konnten in zufriedenstellender Weise reproduziert werden. Es läßt sich also die interessante Feststellung machen, daß der Absorptionsbereich infolge der Koagulation schmaler wird, und zwar speziell nach dem kurzwelligen Gebiete hin. In diesem Zusammenhang kann vielleicht an ein ähnliches Ergebnis erinnert werden, nämlich an die Änderung der Trübung, wenn man dieses Kolloid mit wässeriger Quecksilbersulfatlösung flockt. Dabei zeigte sich nämlich, daß im Gegensatz zu den allgemeinen Erfahrungstatsachen bei einigen Koagulationen ein Anwachsen der Intensität des durch das Flockungsgemisch hindurchtretenden Lichtes zu beobachten war, und zwar gilt das sowohl für weißes als auch für monochromatisches Licht[3]). Hier erscheint weiter erwähnenswert, daß bei der Verwendung von Natriumchlorid an Stelle von Quecksilbersulfat zwar auch eine Vergrößerung des Absorptionsbereiches während der Flockung auftrat, aber diesmal blieb das violette Ende unverändert und das rote verschob sich. Eingehende Untersuchungen über Lage und Intensität der Absorption mit einer Anzahl anderer flockender Zusätze zum Mangandioxydsol sind bereits im Gange. Die Ergebnisse werden in Kürze veröffentlicht werden.

Zusammenfassung.

Es wird über eine Verschiebung der Absorptionskanten berichtet, die bei der Flockung von Mangandioxydsol durch anorganische Salze beobachtet wurde. Die Richtung der Verschiebung war von der Art des angewandten Salzes, die Größe vom Grad der Koagulation abhängig. Die Ergebnisse waren gut reproduzierbar.

* * *

Ich möchte Herrn Dr. S. S. Joshi, M. Sc., D. Sc. (London), Professor der Chemie, Dean of Science, meinen Dank dafür aussprechen, daß er mich auf dieses Problem hingewiesen hat, weiterhin für die Erlaubnis, in seinem Laboratorien zu arbeiten und endlich für die freundliche Hilfe, die er mir während des ganzen Verlaufs dieser Untersuchungen hat zuteil werden lassen.

[3]) Joshi und Purushotham, Curr. Sci. 4, 870.

Elektrolytkoagulation schwach solvatisierter Sole und Elektrolytaktivität.

XI. Der Einfluß der Ionenspreizung.

Von Wo. Ostwald.

(Aus der Kolloidabteilung des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität Leipzig.)

1. Unter Ionenspreizung verstehen wir die Tatsache, daß Ionen innerhalb einer Wertigkeitsklasse sich bei der Flockung schwach solvatisierter Sole (und auch bei anderen verwandten Erscheinungen) quantitativ unterscheiden. In der Reihe LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl ist zwar die Größenordnung der flockenden Molarität (m_k) bei schwach solvatisierten Solen dieselbe und sprungweise verschieden von derjenigen z. B. der Reihe $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$. Indessen findet man innerhalb dieser Reihen kleinere, aber systematische Unterschiede in den m_k-Werten. Bei genauerer Messung erweist sich die Wertigkeitszahl der Ionen allein als nicht genügend zur quantitativen Darstellung der Flockung. Es kommt ein individueller Faktor für jedes Ion hinzu, der bekanntlich schon mehrfach mit dem Atomvolum, mit dem Ionenradius, der Hydratationsenergie der Ionen, ihrer Polarisierbarkeit und ähnlichen Ionenfunktionen verknüpft worden ist. Wir sprechen von den Hofmeister'schen Ionenreihen[1]), und jedem Kolloidchemiker ist die große Bedeutung dieser Reihen bekannt.

Das Ausmaß dieser Ionenspreizung der Flockungswerte innerhalb einer Wertigkeitsklasse hängt stark ab von der Art des Soles. Es gibt Sole, bei denen diese Spreizung so geringfügig ist — falls normale und nicht disparate Elektrolyte in Betracht gezogen werden —, daß die Spreizung fast in den Bereich der Versuchsgenauigkeit fällt. Es gibt anderseits Sole, bei denen die Spreizung so groß ist, daß z. B. der m_k-Wert für LiCl 100mal größer ist als der m_k-Wert für CsCl. Beispiele für Sole mit minimaler Ionenspreizung sind elektrosynthetische Sole, gewisse Metallsole wie Goldsole, Schwefelsol nach von Weimarn. Ein Beispiel für ein Sol mit extremer Ionenspreizung ist umgekehrt das Schwefelsol nach Raffo-Odén.

Fig. 1 zeigt eine Reihe solcher Fälle von Ionenspreizung in der Reihe der einwertigen Ionen (Li bis Cs). Als Abszisse ist der Ionenradius aufgetragen, als Ordinate erscheint nicht der m_k-Wert, sondern gleich der Flockungs-Aktivitätskoeffizient (f_k). Während das Schwefelsol nach von Weimarn praktisch eine Gerade mit sehr kleiner Neigung ergibt, finden wir beim Schwefelsol nach Raffo-Odén eine über das ganze Koordinatenfeld verlaufende stark gekrümmte Kurve. Im ersteren Fall ist die Ionenspreizung minimal, im letzteren sehr stark. Die Figur deutet an, daß es zwischen diesen Extremen alle Übergänge gibt.

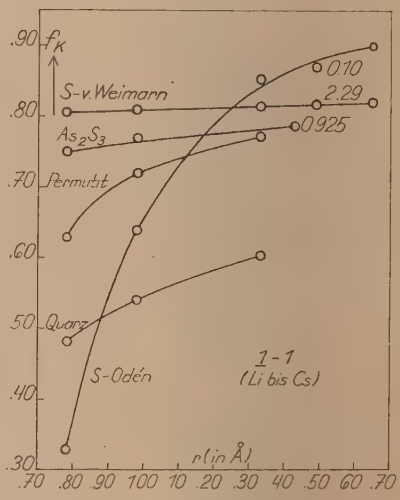


Fig. 1

Fragt man, welche Eigenschaften der Sole dieses verschiedene Ausmaß der Ionenspreizung bedingen, so pflegt man insbesondere die Solvatation hier heranzuziehen. Das Schwefelsol nach von Weimarn ist typisch hydrophob oder schwach solvatisiert. Ähnliches gilt für elektrosynthetische und andere reine Metallsole. Bei diesen Solen ist in der Tat die Ionenspreizung oft minimal. Umgekehrt enthält das Mizell des Schwefelsoles nach Raffo-Odén nicht nur einen sehr erheblichen Anteil an wasserlöslichen, die Solvatation des Mizells begünstigenden Polythionsäuren (H. Freundlich und Scholz), sondern es ist nach O. von Deines[2]) sogar ein typisches Emulsoid des „öligen" Wasserstoffpersul-

[1]) Den ebenfalls viel benutzten Ausdruck „lyotrope" Reihen hält der Verfasser wegen der irreführenden Bedeutung des Wortes „lyotrop" für nicht sehr glücklich.

[2]) O. von Deines, Kolloid-Z. **62**, 145 (1933).

Soeben erschien:

Die Bierhefe

als Heil-, Nähr- und Futtermittel

von Dr. Julius Schülein, München

VIII, 262 Seiten, mit 22 Abb. und 10 Tabellen
Zweite, umgearbeitete und erweiterte Auflage
Preis RM 11.—, geb. RM 12.—
(Technische Fortschrittsberichte Band 35)

Die Bedeutung der Brauereihefe für die menschliche und tierische Ernährung hat vom medizinischen, nahrungsphysiologischen und auch vom volkswirtschaftlichen Standpunkt aus in den letzten Jahren sehr stark zugenommen. Moderne Bestrebungen in der Medizin erinnern an die Brauereihefe als altes Haus- und Heilmittel. Das außerordentliche Interesse, das daher die 1. Auflage des Buches in weitesten Kreisen gefunden hat, ermöglicht es, schon so bald die 2. Auflage nachfolgen zu lassen. Diese verwertet die inzwischen bekannt gewordenen zahlreichen wertvollen Ergebnisse sowie die neuen eigenen Beobachtungen des Verfassers. Das Buch fügt die überaus zahlreiche, weit zerstreute Literatur des In- und Auslandes zusammen und bietet dadurch einen geschlossenen Überblick über den gegenwärtigen Stand der Hefeforschung sowie Anwendungsmöglichkeiten der Bierhefe als Heil-, Nähr- und Futtermittel. Daneben gibt es der Wissenschaft verschiedene neue Anregungen zur Erforschung der vielen, in der Hefe noch schlummernden Geheimnisse.
Das Buch will das Interesse an der Bierhefe, diesem bisher noch viel zu sehr vernachlässigten wertvollen Heil- und Nahrungsstoff, fördern und geht nicht nur den Arzt und Forscher an, sondern wendet sich darüber hinaus auch in besonderem Maße an den Brauereifachmann, den Fachmann der Nahrungs- und Futtermittelindustrie, den Chemiker, Tierarzt, Tierzüchter, Landwirt.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

August 1938

Zu beziehen durch jede Buchhandlung

Aus dem Inhalt:

Allgemeines:

Bierhefe als Backhefe — Kunst- oder Bäckerhefe im Vergleich zur Bierhefe — Holzzuckerhefe im Vergleich zur Bierhefe — Geschichte der Nährhefe.

Vitamine allgemein:

Reichtum der Bierhefe an Nähr- und Ergänzungsstoffen.

Vitamin B — Vitamin-B-Einheiten.

Vitamin B_1:

Vitamin für die werdende Mutter — Laktationserhöhende Wirkung des Vitamin B_1 der Bierhefe — Vitamin B für das Kind — Vitamin B_1 und Eiweiß — Synthetisierung des Vitamin B — Konstanter Vitamin-B_1 — Gehalt der Bierhefe.

Vitamin B_2:

Vitamin-B-Wirkung der verschiedenen Vitamin-B-haltigen Nahrungsmittel — Haltbarkeit des Vitamin B — Überdosierung von Vitamin B.

Vitamin D:

Vitamin-D-Einheiten — Haltbarkeit des Vitamin D in der bestrahlten Bierhefe — Überdosierung von Vitamin D.

Reindarstellung der Vitamine und der Standardisierung — Kombination Vitamin B und D — Vitamin E und H — Hitzebeständigkeit der Hefevitamine — Vitamine A, C und K — Vitaminkontrolle — Aminosäuren — Glutathion — Mineralsalze — Vitamine und Hormone — Fermente; Enzyme.

Hefe in der Therapie:

Stoffwechselfördernde Wirkung der Hefe — Hefe als Stomachikum — Magen- und Darmkrankheiten — Magen- und Darmgeschwüre — Entzündungen — Chirurgie — Beriberi — Skorbut — Sprue und Zöliakie — Diabetes — Fettsucht — Tuberkulose, Gallen-, Blasen-, Nieren-, Leber-, Herzerkrankungen — Basedow — Erkrankungen des Nervensystems — Infektionskrankheiten — Wirkungen der Hefe auf das Blut — Geisteskrankheiten — Anämie — Mundkrankheiten — Pellagra — Lebende Hefe — Hautkrankheiten — Rachitis — Antirachitische Milch — Osteomalazie — Knochenbrüche — Zahnkaries — Gynäkologie — Ophthalmologie — Krebs.

Bierhefe für die Ernährung:

Massenspeisung — Truppenverpflegung — Krankenhauskost — Sport — Bierhefe für Brot — Vitamine beim Brotbacken — Vitamin-Hefeextrakt — Hefeextrakt im Vergleich zu Fleischextrakt — Kraftbrühwürfel, gekörnte Kraftbrühe.

Englischer Hefeextrakt — Verbreitung der deutschen Hefeprodukte — Sonstige Hefepräparate und Hefekombinationen — Vitaminisierung — Arsen in Hefe.

Die Bierhefe als Heilmittel in der Veterinärmedizin und als Futtermittel:

In der Rinderzucht — Hefe für Schweinefütterung — Für Pferde — In der Kynologie — Staupe — Pelztiere — Schafzucht — Raubtieraufzucht — Geflügelzucht und -haltung — Vogelzucht — Bienenzucht — Fischzucht.

Schlußwort — Literatur — Autorenverzeichnis — Sachverzeichnis

---

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Aus Urteilen über die 1. Auflage:

... Das vorliegende Buch bringt volle Aufklärung über die vielseitigen wertvollen Bestandteile der Bierhefe und umfaßt mit großer Vollständigkeit alles das, was bisher in Wissenschaft und Praxis darüber bekannt ist. Es ist eine sehr große Literatur zusammengetragen. ... Es ist zu hoffen, daß dieses gewissermaßen als Hefehandbuch anzusprechende Werk zur Förderung der Kenntnis von der vielseitigen Verwendbarkeit dieses wichtigen heimischen Produktes und zu seiner Nutzbarmachung beitragen wird. **Klinische Wochenschrift.**

Das Buch ist unter Benutzung einer sehr großen Literatur zusammengestellt und gibt eine gute Übersicht über die Eigenschaften der Hefe und ihre Verwendbarkeit in der Ernährung des Gesunden und Kranken. Es ist zu erwarten, daß der Hefeextrakt im Laufe der Zeit wegen seiner wertvollen Eigenschaften große Verbreitung als Würzstoff erlangen wird.
Fortschritte der Therapie.

Mit Recht fordert Schülein, daß die deutschen Ärzte sich der Hefe als eines wertvollen und dabei billigen Heil- und Nährmittels mehr als bisher bedienen sollten zum Besten ihrer Kranken und im Interesse der deutschen Wirtschaft. **Die Medizinische Welt.**

Alles in allem liegt hier eine mit großem Fleiße zusammengetragene Monographie über die Bierhefe vor, aus der man sich über die von zahlreichen Autoren bearbeiteten Eigenschaften der Hefe gut unterrichten kann. Das Buch ist vorzüglich geeignet, sich mit dem Studium der Hefe eingehend zu befassen. **Deutsche tierärztliche Wochenschrift.**

In Anbetracht der aktuellen Bedeutung der Eiweiß- und Vitaminfragen für die Volksernährung sowie der gerade bei der Hefe heute noch bestehenden Entwicklungsmöglichkeiten ihrer vermehrten Gewinnung eine sehr verdienstvolle Schrift, die aus der zerstreuten Literatur über Hefe alles Wichtige zusammenfaßt und zum Teil auf Grund eigener experimenteller Erfahrungen in kritischer Weise systematisch darstellt. Durchweg wird auf die Vorzüge der aus Bierhefe nach Reinigung und Entbitterung hergestellten Trockenhefe und Hefeextrakte hingewiesen, im Gegensatz zu der früher üblichen Verwendung lebender Hefe.
Angewandte Chemie.

Das Buch wird in weiten Kreisen der Fachkameraden eine willkommene Aufnahme finden. **Jahresbericht der chemischen Technologie.**

In dem vorliegenden Buche hat der Verfasser die umfangreiche Literatur, welche etwa seit dem Kriege über die Verwendung und Bedeutung der Bierhefe als Nähr- und Heilmittel erschienen ist, übersichtlich und kritisch zusammengestellt. In den einzelnen Abschnitten werden die wertvollen Inhaltstoffe der Bierhefe (Vitamine, Aminosäuren, Enzyme) und die Verwendung von Hefe in der menschlichen Ernährung und Therapie sowie in der Veterinärmedizin und als Futtermittel behandelt. **Die Umschau.**

Schülein schreibt die überraschenden Erfolge der Hefetherapie nicht allein den Hefevitaminen zu, sondern ihrer Vergesellschaftung mit dem Glutathion. Schon dieses Kapitels wegen, das wirklich ein gutes Vitaminwissen vermittelt, gehört das Buch in die Hände des Apothekers, der daraus sehr viel lernen kann. **Deutsche Apotheker-Zeitung.**

Besonders ausführlich wird die Hefe als Vitaminquelle behandelt, unter eingehender Darstellung der chemischen und physiologischen Eigenschaften ihrer Vitamine sowie der medizinischen Heilwirkungen, die mit Hefe bei verschiedenen Verdauungs- und Stoffwechselkrankheiten wie auch zur Vorbeugung von Infektionskrankheiten erzielt werden. **Die Ernährung.**

Auch in Brauereikreisen verdient dieses Buch Beachtung, da es zahlreiche Wege zur Verwertung der vielfach bisher als lästiges Abfallprodukt empfundenen Hefe aufzeigt.
Die Brau- und Malzindustrie.

Eine so reichhaltige und fleißige Zusammenstellung der umfangreichen und zerstreuten Literatur über die Bierhefe als Nähr- und Heilmittel wie die hier vorliegende ist in hohem Maße aktuell und nützlich. ... Wenn sich Verfasser dafür einsetzt, daß Hefenextrakte an Stelle des vom Ausland eingeführten Fleischextraktes zu verwenden sind, und wenn er zeigt, wie vielseitig und vorteilhaft die in den Brauereien in beträchtlichen Mengen abfallende Bierhefe verwendet werden kann, so kann man ihm nur dankbar dafür sein.
Tageszeitung für Brauerei.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Unsere Lebensmittel und ihre Veränderungen. Mit einer Darstellung der Lehre von der Kochwissenschaft. Von Dr. **Wilhelm Ziegelmayer,** Berlin, Mit 250 Versuchen für Kurse und Unterricht. Für Ärzte, Chemiker, Lehrer, Krankenanstalten und Diätküchen, Landwirtschaft und Nahrungsmittelindustrie. XVI, 322 S., mit 43 Abb. und 57 Tabellen (1933). RM 10.—, geb. RM 11.20.

Rohstoff-Fragen der deutschen Volksernährung. Eine Darstellung der ernährungswirtschaftlichen und ernährungswissenschaftlichen Aufgaben unserer Zeit. Von Dr. **Wilhelm Ziegelmayer,** Regierungsrat im Reichskriegsministerium Berlin. Unter Mitwirkung von Dr. **Heinrich Pabst,** Reichsnährstand Berlin. Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage. XII, 342 S., mit 8 Abb. und zahlreichen Tabellen (1937). RM 11.—, geb. RM 12.—.

Diätetik Die Ernährung des Gesunden und Kranken. Von Priv.-Doz. Dr. **Wilhelm Heupke,** Oberarzt an der Medizin. Universitäts-Poliklinik Frankfurt a. M. (Medizinische Praxis Bd. 20.) XII, 192 S. (1936). RM 9.50, geb. RM 10.80.

Ernährung und Diät bei Tuberkulose Unter Mitwirkung von Professor Dr. **Adolf Bacmeister,** leitender Arzt des Sanatoriums für Lungenkranke in St. Blasien. Herausgegeben von Dr. **Paul Rehfeldt,** Polizei-Medizinalrat in Köln. XII, 187 S., mit 15 Tabellen (1932). RM 13.50, geb. RM 14.75.

Kolloidchemie der Brauereiindustrie In den letzten 10 Jahren. Von Dr. **K. Silbereisen,** Institut f. Gärungsgewerbe in Berlin. *(Sonderabdruck aus: „Kolloid-Zeitschrift".)* (1935.) RM 3.—.

Bierbrauerei und Kolloidchemie Von **Fritz Emslander,** Regensburg. Wissenschaftliches — Mälzerei — Sudhaus — Gärung — Lagerung — Haltbarkeit — Vollmundigkeit — Schaumhaltigkeit — Nährwert des Bieres — Bier als Diagnostikum. — Außerdem die Kapitel: Molkereiprodukte von Dr. Sc. William Clayton, London. — Lipoide von Dr. Bruno Rewald, Hamburg. — Zuckerindustrie von Erich Gundermann, Gronau (Hann.). — Mehl und Brot von Dr. E. Berliner, Frankfurt a. M. — Pflanzenschutz von Dr. A. Chwala, Wien. — Düngemittel von A. Retter, Dipl.-Chemiker, Hamburg. *(Kolloidchemische Technologie, Teil 7.)* 96 S., mit 2 Abb. (1932). RM 6.—.

Die Konstitution der Kohlenhydrate Von **W. N. Haworth,** Professor der Chemie und Direktor des chemischen Instituts der Universität Birmingham. Autorisierte Übersetzung von Dr. phil. W. Ed. Hagenbuch, Basel. *(Wissenschaftl. Forschungsberichte Bd. 29.)* VIII, 104 S., mit 8 Abb. und 2 Tafeln (1932). RM 8.—, geb. RM 9.—.

Die Bestimmungen der Wasserstoffionen-Konzentration (p_H) und deren Bedeutung für Technik und Landwirtschaft. Von **Holger Jörgensen,** Dipl.-Ing., Dansk Gærings-Ind. A. G., Kopenhagen. Mit einem Geleitwort von Prof. Dr. **S. P. L. Sörensen,** Carlsberg-Laboratorium, Kopenhagen. *(Wissenschaftliche Forschungsberichte Bd. 34.)* XVI, 268 S., mit 49 Abb. und 53 Tabellen (1935). RM 15.—, geb. RM 16.—.

Die Verwendung der Sojabohne in der Heilkost Ein Kochbuch für Ärzte und Kranke. Von Prof. Dr. **Fritz Schellong,** Vorstand des öffentl. Krankenhauses Speyererhof in Heidelberg, in Gemeinschaft mit **Madeleine Kaestner,** Diätküchenleiterin. IV, 37 S. (1935). RM 1.60.

Kochkunst und Küchentechnik für Groß- und Kleinbetrieb, zur Ernährung Gesunder und Kranker. Von **Hildegard Schneider,** Leiterin der Diätschule und Diätküche am Rudolf-Heß-Krankenhaus Dresden. Mit einem Geleitwort von Professor Dr. L. R. Grote, leitender Arzt der Medizinischen Klinik des Rudolf-Heß-Krankenhauses Dresden. VIII, 70 S. (1937). RM 3.—.

Kinderkrankheiten (ohne Infektionskrankheiten) **und Ernährungslehre** Von Prof. Dr. med. **Kurt Scheer,** leit. Arzt des Städt. Kinderheims und -krankenhauses Frankfurt a. M. (Medizinische Praxis Bd. 19.) VIII, 152 S., mit 19 Abb. (1935). RM 10.—, geb. RM 11.—.

Stoffwechselkrankheiten Von Dr. med. **Erich Leschke,** Professor für Innere Medizin an der Universität Berlin. (Medizinische Praxis Bd. 11.) X, 130 S. (1930). RM 7,20, geb. RM 8.50.

Der Vitaminhaushalt in der Schwangerschaft Mit besonderer Berücksichtigung der Vitamine A und C. Von Dr. med **Gerhard Gaehtgens,** Universitätsklinik zu Leipzig. (Medizin. Praxis, Bd. 24.) X., 161 S., mit 21 Abb. (1937). RM 12.—, geb. RM13.20.

Laboratoriumsbuch für den Nahrungsmittelchemiker Von Prof. Dr. **A. Beythien,** Direktor des Chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Dresden. XXIV, 589 S., mit 15 Abb. und zahlreichen Tabellen (1931). RM 34.20, geb. RM 36.—.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

B. G. TEUBNER, DRESDEN.

fids (H_2S_x), das durch Pentathionsäure stabilisiert wird, und in dessen Tröpfchen erst bei Herabsetzung der [H·] unterhalb eines bestimmten Wertes elementarer Schwefel entsteht[3]). Bei den üblichen Odén-Solen ist dieser Wert noch nicht unterschritten. Die starke Solvatation dieser Sole zeigt sich auch viskosimetrisch in der honigartigen Konsistenz der konzentrierteren Sole usw. Bekanntlich findet man starke Ionenspreizung auch bei stark solvatisierten Eiweißsolen.

Immerhin ist die Frage noch durchaus offen, ob eine starke Solvatation die einzige oder auch nur die ausschlaggebende Bedingung für das Auftreten starker Ionenspreizung ist. Zunächst muß, wie der Verf. seit Jahrzehnten betont hat, zwischen Kapazität und Intensität der Solvatation unterschieden werden. Eine große Dispersionsmittelmenge kann sehr lose gebunden sein, eine kleine umgekehrt sehr fest. Die Notwendigkeit, diese zwei Faktoren der Solvatation zu unterscheiden, ergibt sich z. B. aus der Tatsache, daß sich die Dampfdruckkurven zweier Gele (z. B. Inulin und Gelatine) schneiden können[4]). Eine allgemein anwendbare und genügend empfindliche Methode zur Analyse dieser zwei Solvatationsfaktoren kennen wir freilich heute noch nicht. Immerhin muß man mit der Möglichkeit rechnen, daß in gewissen Solen (siehe weiter unten Abschnitt 6) kleine Mengen Dispersionsmittel mit großer Festigkeit von den Mizellen gebunden werden können, ohne daß diese Bindung volumgemäß viel ausmacht. Wohl aber könnte sich diese mehr intensive als extensive Solvatation im Auftreten einer merklichen Ionenspreizung zu erkennen geben.

Als weiterer Faktor für das Auftreten von Ionenspreizung erscheint geringe Ladung. Die Hofmeister'schen Ionenreihen treten bekanntlich auch bei isostabilen Solen wie etwa Gelatine- oder isoelektrischen Albuminsolen auf. Je ausgesprochener die Ladung solcher Sole wird, um so deutlicher pflegt die kontinuierliche Hofmeister'sche Reihe zu zerfallen in die einzelnen Wertigkeitsklassen der Ionen[5]). Man kann nur bei ausgesprochen geladenen Solen ein elektrokratisches Verhalten, also Zutreffen der Schulze-Hardy'schen Wertigkeitsregel usw. erwarten. Die Ionenspreizung bedeutet also eine „Verschmierung" dieser unstetigen Beziehung, und aus diesem Grunde wird die Größe dieser Spreizung antibat der Ladungsdichte gehen.

Nicht in so einfacher Beziehung stehen indessen Solvatation und Ladung zueinander. Die beiden Schwefelsole mit extrem verschiedener Ionenspreizung sind beide negativ geladen[6]) (das Odén-Sol sogar trotz saurer Reaktion), obschon die Ladungsdichte des letzteren Soles noch unbekannt ist. Es kann also auch ein stark solvatisiertes Sol deutlich geladen sein.

Die Frage, welche Bedingungen für das Auftreten starker Ionenspreizung verantwortlich sind, ist also zur Zeit noch nicht völlig eindeutig zu beantworten.

2. Die bisherige Aktivitäts-Koeffizienten-Theorie der Flockung hat dieser Ionenspreizung noch nicht Rechnung getragen. In den bisherigen Arbeiten[7]) wurde zur Berechnung des Wertes des flockenden A.K. stets der Mittelwert der experimentellen m_k-Werte einer Wertigkeitsklasse als Grundzahl benutzt. Nun ist die Theorie ausdrücklich aufgestellt worden für die Flockung schwach solvatisierter Sole, wie schon aus dem Titel dieser Folge von Arbeiten hervorgeht. Die Berücksichtigung der Ionenspreizung nur durch die erwähnte Mittelung der m_k-Werte ist im Falle schwach solvatisierter Sole also durchaus berechtigt, wie dies die oben angeführten Beispiele schwachsolvatisierter Sole in Fig. 1 auch deutlich zeigen. Immerhin zeigt die Figur auch das Auftreten von Übergangsfällen, und es ist klar, daß die weitere quantitative Entwicklung der A. K.-Theorie der Flockung an dem Problem einer Berücksichtigung der Ionenspreizung nicht vorüber gehen kann.

Die Aufgabe vorliegender Arbeit besteht darin, die Ionenspreizung bei der Flockung rechnerisch und möglichst quantitativ zu erfassen, sowie, wenn möglich, einen allgemeineren Ausdruck für den I. A.K.-Satz zu entwickeln, der auch im Falle einer beachtlichen Ionenspreizung den quantitativen Zusammenhang zwischen Flokkungswert und A.K. zum Ausdruck bringt.

3. Trotz der ungeheuren Anzahl von Flokkungswerten im Schrifttum ist die Zahl der für diesen Zweck geeigneten Versuchsreihen nicht groß. Die oft erwähnte Unbestimmtheit der

[3]) Entsprechende Beobachtungen über eine flüssig—flüssige Entmischung solcher Systeme sind schon von den älteren Autoren (Debus u. a.) gemacht worden; siehe z. B. S. Odén, loc. cit.

[4]) Vgl. A. Kuhn, Kolloid-Z. **35**, 290 (1924).

[5]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **32**, 1 (1923).

[6]) S. Odén, Nov. Act. Upsal. Ser IV, Vol. 3, Nr. 4, S. 78.

[7]) Wo. Ostwald, K. Hoffmann, H. Wannow, H. Kokoros, E. Lederer, A. von Buzágh, Kolloid-Z. **73**, 301 (1935; **75**, 37, 297 (1936); **76**, 2, 54, 159 (1936); **77**, 46 (1936); **79**, 156, 287 (1937); **80**, 186, 304 (1937); **81**, 48 (1937); eine Zusammenfassung der wichtigsten Resultate erscheint demnächst im Amer. J. chem. physics.

meisten bisherigen Methoden zur Messung der Flockung macht die Aufgabe noch schwieriger. Eine weitere Frage besteht darin, welcher Ionenfunktion (Volum, Radius, Hydratationswärme usw.) man die m_k- bzw. f_k-Werte zuordnen soll[8]). Es wird im folgenden der Ionen-Radius als charakteristische Ionengröße benutzt werden, indessen ausdrücklich nur im Sinne einer relativ leicht zugänglichen quantitativen Charakteristik der Einzelionen. Durch Benutzung des Ionenradius soll nicht postuliert werden, daß dieser räumliche Wert direkt maßgebend ist für die Ionenspreizung und die im folgenden entwickelten Beziehungen. Der Wert r wird nur gebraucht als Maßzahl für irgendeine, noch nicht mit Sicherheit erkannte Eigenschaft verschiedener Ionen einer Wertigkeitsklasse, eine Eigenschaft oder Funktion, die erst von der künftigen Theorie als unmittelbar verantwortlich für die Ionenspreizung erkannt werden wird.

Von diesem Gesichtspunkt aus kommen hier auch nur solche Versuchsreihen in Betracht, in denen die m_k-Werte in irgendeinem Sinne geordnet erscheinen entsprechend der Reihenfolge der Ionenradien. Daß eine solche Ordnung bei der Mehrzahl der Flockungsversuche, die etwas höheren Ansprüchen an Genauigkeit genügen, besteht, ist seit langem bekannt. Das Vorhandensein einer solchen Ordnung ist Voraussetzung für die folgenden Ausführungen.

Im folgenden werden zunächst nur negative Sole betrachtet, für die das zur Verfügung stehende Zahlenmaterial am genauesten und reichhaltigsten ist.

4. Die folgenden Tabellen I bis IX zeigen zunächst, daß für die Ionenspreizung der f_k-Werte innerhalb einer Wertigkeitsklasse in einer ganzen Anzahl von Fällen die einfache Hyperbelgleichung gilt:

$$(1 - f_k)(r + a) = b \text{ bzw. } f_k = 1 - \frac{b}{r + a}, \quad (1)$$

worin f_k der Einzel-A.K. des Kations der flokkenden Salzmolarität, r der Ionenradius in Å, a und b Konstanten sind.

Tabelle I. Li-Goldsol, P. Tuorila (Kolloid-Beih. **22**, 308, 1926).

Die Werte sind graphisch interpoliert auf Flockung (Farbumschlag) nach 18 Min.

	r^+ in Å	m_k	f_k	$1-f_k$	b = konst.
LiCl	0,78	0,0369	0,800	0,200	**3,356**
NaCl	0,98	0,0364	0,804	0,196	**3,328**
KCl	1,33	0,0342	0,807	0,193	**3,345**
RbCl	1,49	0,0340	0,809	0,191	**3,340**
CsCl	1,65	0,0328	0,810	0,190	**3,354**
[HCl]	[1,89]	0,0317	0,813	0,187	—

$(1-f_k)(r + 16) = 3{,}345$

[8]) Vgl. die Arbeiten von E. H. Büchner und seinen Mitarbeitern, Kolloid-Z. **75**, 1 (1936); daselbst weitere Literaturangaben; für vorliegende Arbeit (Kationenwirkung) ist insbesondere von Interesse E. H. Büchner und E. M. Bruins, Proc. Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam **35**, 563 (1932).

Tabelle II. Schwefelsol nach von Weimarn, H. Freundlich und P. Scholz (Kolloid-Beih. **16**, 267, 1922).

	m_k	f_k*	b*=konst	f_k	b=konst.
LiCl	0,035	0,814	**1,642**	0,806	**2,286**
NaCl	0,034	0,818	**1,652**	0,809	**2,288**
KCl	0,032	0,825	**1,651**	0,814	**2,294**
RbCl	0,031	0,830	**1,651**	0,817	**2,286**
CsCl	0,030	0,833	**1,640**	0,819	**2,290**

$(1-f_k^*)(r + 8) = 1{,}651$ $(1-f_k)(r + 11) = 2{,}289$

) Die f_k-Werte wurden berechnet unter Berücksichtigung der Variation des A.K. mit dem Ionenradius; vgl. Kolloid-Z. **73**, 322 (1935).

Tabelle III. As_2S_3-Sol; H. Freundlich (Z. physik. Chem. **44**, 135, 1903).

1—1	r^+	m_k	f_k	b = konst.
LiCl	0,78	0,0584	0,750	**0,920**
NaCl	0,98	0,0510	0,769	**0,896**
KCl	1,33	0,0495	0,772	**0,964**
NH_4Cl	1,43	0,0423	0,787	**0,922**
HCl	[2,1]	0,0308	0,815	
Guanidinnitr.	[3,8]	0,0164	0,862	
Strychninnitr.	[7,8]	0,0080	0,901	
Anilinchlorid	[13,2]	0,00252	0,943	
p-Cl-Anilin	[22,0]	0,00108	0,962	
Morphinchlor.	[35,4]	0,000452	0,976	
Neufuchsin	[73,7]	0,000114	0,988	

$(1-f_k)(r + 2{,}9) = 0{,}925$

$2-1_2$	r^+	m_k	f_k	b = konst.
$MgCl_2$	0,78	$0{,}0_3717$	0,806	**1,28**
$ZnCl_2$	0,83	$0{,}0_3685$	0,810	**1,26**
$CaCl_2$	1,06	$0{,}0_3649$	0,815	**1,27**
$SrCl_2$	1,27	$0{,}0_3635$	0,816	**1,30**
$(BaCl_2)$	(1,43)	$(0{,}0_3691)$	(0,809)	—

$(1-f_k)(r + 5{,}8) = 1{,}28$

$3-1_3$	r^+	m_k	f_k	b = konst. **)
$Al(NO_3)_3$	0,57	$0{,}0_493$	0,782	**0,218**
$Ce(NO_3)_3$	[1,03]*)	$0{,}0_480$	0,795	**0,205**

$(1-f_k)(r + 8{,}7) = 2{,}02$

*) Radius von $Ce^{\cdots\cdot}$.

**) Es ist selbstverständlich, durch zwei Punkte eine Hyperbel legen zu können. Obige Zahlen werden aus später zu erkennenden Gründen (Abschnitt 9) angeführt.

Tabelle IV. Ton-Sol; P. Tuorila (Kolloid-Beih. **27**, 78, 91, 1928).

Werte extrapoliert auf 180 Minuten.

1—1	m_k	f_k	b = konst.
LiCl	0,076*)	0,726	**0,76**
NaCl	0,068	0,738	**0,78**
KCl	0,040	0,793	**0,69**
CsCl	0,039	0,795	**0,75**

$(1—f_k)\ (r + 2) = 0{,}765$

*) Im Original eine Dezimale zu niedrig.

2—1_2	r^+	m_k	f_k	b = konst.
$MgCl_2$	0,78	0,00105	0,771	**1,10**
$CaCl_2$	1,06	0,00095	0,780	**1,10**
$SrCl_2$	1,27	0,00090	0,785	**1,15**
$BaCl_2$	1,43	0,00075*)	0,802	**1,12**

$(1—f_k)\ (r + 4) = 1{,}12$

*) Unsicher, da schwer zu extrapolieren.

Tabelle V. Quarz-Suspension; P. Tuorila, loc. cit., S. 119.

A. Auf 200 Minuten extrapoliert.

1—1	m_k	f_k	b = konst.
LiCl	0,400	0,480	**0,926**
NaCl	0,280	0,541	**0,909**
KCl	0,190	0,603	**0,925**
[HCl]	[0,050]	[0,771]	—

$(1—f_k)\ (r + 1) = 0{,}920$

B. Schnelle Flockung; Zeit nicht angegeben.

2—1_2	m_k	f_k	b = konst.
$MgCl_2$	0,0171	0,333	**1,39**
$CaCl_2$	0,0125	0,406	**1,40**
$SrCl_2$	0,0113	0,425	**1,48**
$BaCl_2$	0,0075	0,498	**1,37**

$(1—f_k)\ (r + 1{,}3) = 1{,}41$

Tabelle VI. MnO_2-Sol (G); Iwanitzkaja und Orlowa (Kolloid-Beih. **18**, 1, 1922).

1—1	r^+	m_k	f_k	b = konst.
LiCl	0,78	0,047	0,780	**0,285**
NaCl	0,98	0,034	0,809	**0,284**
KCl	1,33	0,021	0,846	**0,284**
NH_4Cl	1,43	0,019	0,853	**0,288**
[HCl]	[0,93]	[0,036!]	[0,802]	—

$(1—f_k)\ (r + 0{,}515) = 0{,}286$

2—1_2	r^+	m_k	f_k	b = konst.
$MgCl_2$	0,78	$0{,}0_380$	0,798	**0,366**
$CoCl_2$	0,82	$0{,}0_370$	0,810	**0,344**
$ZnCl_2$	0,83	$0{,}0_367$	0,814	**0,346**
$NiCl_2$	0,78	$0{,}0_363$	0,818	**0,337**
$CdCl_2$	1,03	$0{,}0_362$	0,820	**0,370**
$CuCl_2$	[1,07]	$0{,}0_352$	0,831	—
$CaCl_2$	1,06	$0{,}0_350$	0,837	**0,351**
$MnCl_2$	1,12	$0{,}0_349$	0,838	**0,348**
$SrCl_2$	1,27	$0{,}0_348$	0,840	**0,368**
$BaCl_2$	1,43	$0{,}0_340$	0,853	**0,362**

$(1—f_k)\ (r + 1{,}03) = 0{,}355$

3—1_3	r^+	m_k	f_k	b = konst.
$AlCl_3$	0,57	$0{,}0_454$**)	0,828	**0,364**
$CrCl_3$	0,65	$0{,}0_440$	0,850	**0,322**
$CeCl_3$	[1,02]*)	$0{,}0_437$	0,856	**0,369**

$(1—f_k)\ (r + 1{,}545) = 0{,}352$

*) Radius von $Ce^{\cdots\cdot}$.
**) Im Original eine Dezimale zu groß.

Tabelle VII. Permutit-Suspension; P. Tuorila, loc. cit.

1—1	m_k	f_k	b = konst.
LiCl	0,16	0,628	**0,290**
NaCl	0,08	0,720	**0,274**
KCl	0,05	0,771	**0,305**

$(1—f_k) \cdot r = 0{,}289$

Tabelle VIII. Paraffin-Sol; P. Tuorila, loc. cit., S. 69.

Werte bei T_0 = halbe Koagulationszeit, d. h. Zeit, bei der die Teilchenzahl auf die Hälfte gesunken ist.

1—1	r^+	m_k	f_k	b = konst.
LiCl	0,78	0,044	0,782	**0,170**
NaCl	0,98	0,039	0,795	**0,201**
KCl	1,33	0,013	0,876	**0,165**
CsCl	1,65	0,010	0,891	**0,190**

$(1—f_k) \cdot r = 0{,}179$

Tabelle IX. Schwefel-Sol nach Raffo-Odén; Odén, loc. cit.

1—1	m_k	f_k*	b*=konst	f_k	b = konst.
LiCl	0,913	0,40	**0,107**	0,33	**0,101**
NaCl	0,153	0,67	**0,128**	0,64	**0,126**
KCl	0,021	0,85	**0,109**	0,85	**0,102**
RbCl	0,016	0,87	**0,115**	0,87	**0,112**
CsCl	0,009	0,90	**0,105**	0,90	**0,102**

$(1—f_k)\ (r—0{,}605) = 0{,}1128$; $(1—f_k)\ (r—0{,}63 = 0{,}1086$

*) Berechnet unter Berücksichtigung der r-Funktion von f_k.

2—1_2	m_k	f_k	b = konst.
$Mg(NO_3)_2$	0,0080	0,486	**0,504**
$Ca(NO_3)_2$	0,0041	0,597	**0,508**
$Sr(NO_3)_2$	0,0025	0,668	**0,489**
$Ba(NO_3)_2$	0,0022	0,685	**0,513**

$$(1—f_k)\ (r + 0{,}25) = 0{,}523$$

Die hier wiedergegebenen Fälle sind die besten, d. h. regelmäßigsten und genauesten Versuchsreihen im Schrifttum, die der Verfasser gefunden hat. Der Verfasser wäre den Fachgenossen dankbar, wenn sie ihn auf weitere Versuchsreihen dieser Art aufmerksam machen würden.

Im einzelnen ist zu den Tabellen folgendes zu bemerken:

Man findet zunächst, daß die hyperbolische Gleichung (1) in der Tat die Beziehung zwischen Radiusgröße und f_k innerhalb der zuweilen beträchtlichen Versuchsfehler rechnerisch gut darstellt. Die Abweichungen der Konstantenwerte sind nicht systematischer Art. Die Gleichung gilt für die Ionenspreizung der einwertigen wie der zweiwertigen Salze, vermutlich aber auch für diejenige der dreiwertigen Salze, soweit man letzteres aus dem sehr dürftigen Material schließen kann. Der Grad der Genauigkeit wird veranschaulicht durch Fig. 2 bis 5, die einige Beispiele in graphischer Darstellung geben. Die ausgezogenen Kurven stellen die aus der Gleichung sich ergebenden theoretischen Kurven dar.

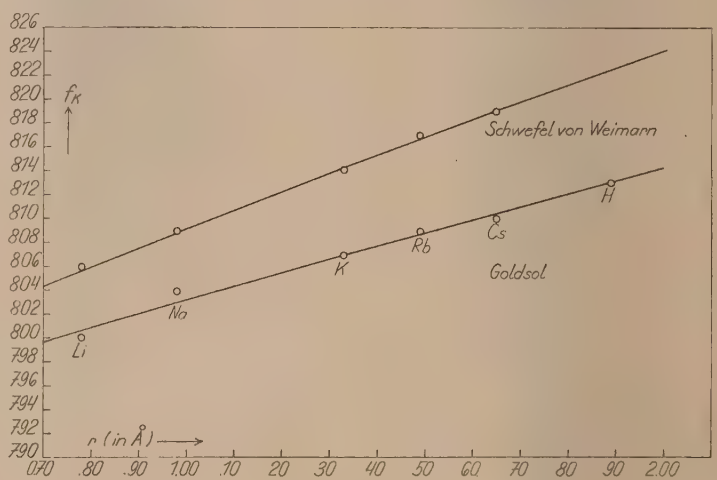


Fig. 2

In den mit einem Asterisk versehenen Fällen wurde der A.K. berechnet nach der ausführlicheren Gleichung[9])

$$-\log f_k{}^{+} = \frac{0{,}5 \cdot z_+{}^2 \sqrt{u}}{1 + 0{,}327 \cdot r \cdot \sqrt{u}},$$

worin r der Ionenradius, u die Ionenstärke ist. Beim Vergleich mit den nach der einfacheren Formel berechneten Reihen ergibt sich außer in den Konstantenwerten kein wesentlicher Unterschied. In beiden Fällen gilt die Hyperbelgleichung. Es wurde daher auf die etwas mühsame Berechnung aller Tabellen mit der komplizierteren Formel verzichtet.

Wenn es auch nicht viel besagt, daß bei so geringer Ionenspreizung wie etwa beim Goldsol die Gleichung gilt, so muß anderseits hervorgehoben werden, daß dieselbe Gleichung auch den ganz extremen Fall des Raffo-Odén'schen Schwefelsols darzustellen vermag, desgleichen alle dazwischen liegenden Fälle. Alle Grade der Ionenspreizung lassen sich also durch eine Gleichung ausdrücken.

5. Es sei hier nicht versäumt, auf die wichtigen Arbeiten von E. H. Büchner und seinen Mitarbeitern (loc. cit.) über „lyotrope Zahlen" hin-

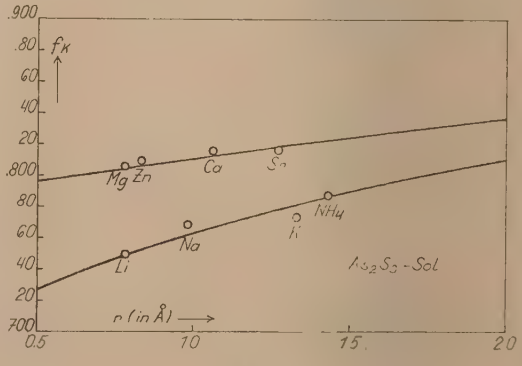


Fig. 3

[9]) Vgl. Kolloid-Z. **73**, 323 (1935). — Wie mir Prof. A. Basinski-Wilna freundlichst mitteilte, findet sich loc. cit. statt der Zahl 0,327 im Nenner versehentlich die Zahl 0,232. Die Nachrechnung ergibt, daß nur bei höheren Konzentrationen ($> 0{,}01$ m) und erst bei Radien > 10 Å die dort in Tab. XXXIV berechneten Zahlen von den richtigen eine merkliche Abweichung zeigen. Alle loc. cit. gezogenen allgemeinen Schlüsse bleiben natürlich unberührt von diesem Rechenfehler.

zuweisen, die im folgenden „Büchner'sche Zahlen" genannt werden sollen. E. H. Büchner hat bekanntlich zum ersten Male versucht, die Hofmeister'schen Ionenreihen sowohl für Anionen als auch für Kationen zahlenmäßig zu erfassen. Er gelangt zu Zahlenreihen wie z. B.

	Li	Na	K	Rb	Cs
	115	100	75	69,5	60
oder auch:	111	100	82	78	71

Reihen, welche die individuelle Stellung der Einzelionen innerhalb einer Wertigkeitsklasse quantitativ zum Ausdruck bringen sollen, und zwar nicht nur bei den Erscheinungen der Flockung, sondern z. B. auch bei den Neutralsalzeinflüssen auf die Viskosität, bei der Verseifung in homogener Lösung usw. Die Zahlen sind so gewählt, daß sich häufig einfache lineare Beziehungen zwischen der betrachteten experimentellen Größe und den Büchner'schen Zahlen ergeben. Zu ihrer Deutung zieht Büchner in erster Linie die nach Fajans definierten Hydratationswärmen heran, die mit den Büchner'schen Zahlen ebenfalls linear verknüpft sind. Auf der anderen Seite weist Büchner auch auf die Beziehung zum Radius hin, und zwar findet sich eine (annähernd) lineare Beziehung zwischen den Büchner'schen Zahlen und dem reziproken Radius. Die Frage entsteht, welcher Zusammenhang zwischen den Büchner'schen Zahlen und den hier gefundenen Regelmäßigkeiten vorliegt.

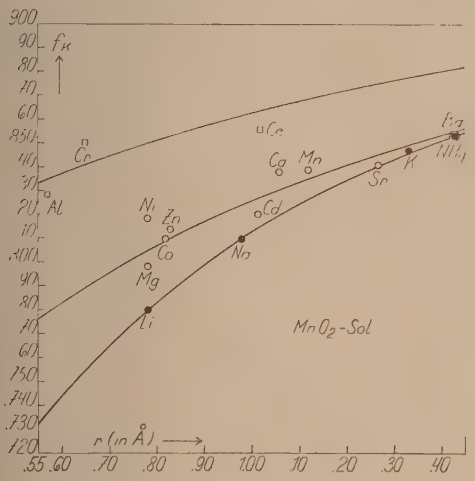


Fig. 4

Nun bemerkt E. H. Büchner selbst, daß die einfache Linearität zwischen der experimentellen Größe und seinen Zahlen nicht immer gefunden wird. Es gibt Erscheinungen, die nur durch Gleichungen höheren Grades mit den Büchner'schen Zahlen verknüpft werden können. Fig. 6 zeigt, daß z. B. für das Schwefelsol von von Weimarn die Linearität in erster Annäherung zwischen Flockungsmolarität und Büchner'schen Zahlen besteht, keinesfalls jedoch zwischen den Flockungsmolaritäten des Schwefelsols nach Raffo-Odén und diesen Zahlen. Im

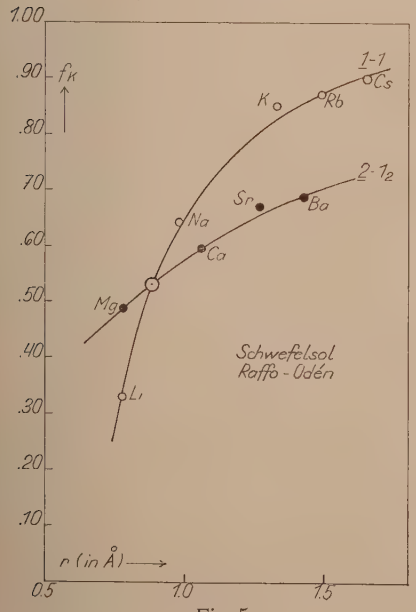


Fig. 5

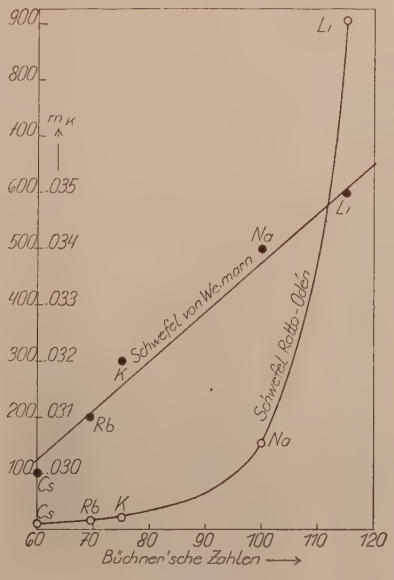


Fig. 6

Gegensatz hierzu erfaßt die Hyperbelfunktion zwischen f_k und r beide extremen Fälle gleich gut und ebenfalls die dazwischen liegenden.

Sodann ist darauf hinzuweisen, daß ein wichtiger Unterschied zwischen den Büchner'schen und den voranstehenden Rechnungen darin besteht, daß bei Büchner die Flockungsmolaritäten, hier die Flockungs-Aktivitätskoeffizienten, in Beziehung zu einer Radiusgröße gesetzt werden. Nun sind m_k und f_k bekanntlich verknüpft durch die relativ verwickelte exponentielle Beziehung

$$-\log f_k = 0{,}5 \cdot z_+^2 \sqrt{u},$$

worin $u = {}^1/_2\ (m_+ \cdot z_+^2 + m_- \cdot z_-^2)$ ist, und m_+ und m_- die Molaritäten, z_+ und z_- die Wertigkeiten beider Ionen darstellen. Ein einfacher Zusammenhang zwischen den Büchner'schen Beziehungen und den vorliegenden ist daher schon aus mathematischen Gründen nicht zu erwarten. Insbesondere aber beruhen die vorliegend entwickelten Beziehungen auf der Erkenntnis, daß kolloidchemische Ionenwirkungen nur unter Berücksichtigung des gleichzeitigen Einflusses beider Ionen quantitativ erfaßt werden können. In diesem Sinne wäre also erst eine Kombination der Büchner'scher Anionen- und Kationen-Reihen mit dem in der A.K.-Theorie eingeschlagenen Rechnungsverfahren vergleichbar.

6. In Tabelle X sind nun die rechnerisch gefundenen Konstantenwerte der Ionenspreizungs-Hyperbeln zusammengestellt. Die Tabelle enthält also die genauesten bisherigen Versuchsreihen über Ionenspreizung bei der Flockung durch Neutralsalze in konzentriertester Form, jede Versuchsreihe gekennzeichnet durch zwei Zahlen. Die Tabelle wird uns als Ausgangsbasis für eine ganze Reihe von Schlußfolgerungen dienen.

Die erste Frage ist die, in welcher Weise der Wert der beiden Konstanten a und b benutzt werden kann, um das Ausmaß der Ionenspreizung zahlenmäßig zu kennzeichnen. Wir wissen aus den voranstehenden Tabellen, daß die Ionenspreizung beim Goldsol minimal, beim Schwefelsol nach Raffo-Odén sehr groß ist. Die Prüfung der Konstantenwerte zeigt, daß sowohl große Werte von a als auch große Werte von b für minimale Ionenspreizung kennzeichnend sind, während umgekehrt kleine (oder gar negative) Werte beider Konstanten starke Ionenspreizung kennzeichnen. Anders ausgedrückt: Die Ionenspreizung ist um so stärker, je kleiner der Wert beider Hyperbelkonstanten ist.

Eine zweite Frage ist die, ob die Reihenfolge der Ionenspreizung, ausgedrückt durch abnehmende Werte von a und b, mit der Reihenfolge der Solvatation oder einer anderen für das Sol charakteristischen kolloidchemischen Größe und ihrem Gang verknüpft ist. Betrachtet man die Reihenfolge der Sole in Tabelle X, so kann

Tabelle X. Werte der Konstanten a und b.

einwertige Kationen	a	b	m_k(Li)
Goldsol	+16	3,345	0,037
Schwefel-Sol von Weimarn	+11	2,289	0,035
As_2S_3-Sol	+ 2,9	0,925	0,058
Ton-Sol	+ 2	0,765	0,078
(Quarzsuspension A)	(+ 1)	(0,920)	(0,400!)
MnO_2-Sol	+ 0,515	0,286	0,047
Permutitsuspension	0	0,289	0,16(!)
Paraffin-Sol	0	0,179	0,044
Schwefel-Sol Raffo-Odén (Chloride)	— 0,63	0,109	0,90
	$a' = a + 1{,}51$ = 0,88		
zweiwertige Kationen			m_k(Mg)
As_2S_3-Sol	+ 5,8	1,28	$0{,}_0372$
Ton-Sol	+ 4	1,12	$0{,}_0211$
(Quarzsuspension B)	(+ 1,3)	(1,41)	$0{,}_0117$!)
MnO_2-Sol	+ 1,03	0,355	$0{,}_0380$
Schwefel-Sol Raffo-Odén (Nitrate)	+ 0,25	0,523	$0{,}_0280$
	$a' = a + 1{,}51$ = 1,76		
dreiwertige Kationen			m_k(Al)
As_2S_3-Sol	+ 8,7	2,02	$0{,}_0493$
MnO_2-Sol	+ 1,545	0,352	$0{,}_0454$

man zunächst gewiß feststellen, daß die Anfangsglieder der Reihe (Goldsol, Schwefelsol nach von Weimarn, As_2S_3-Sol) mit minimaler Ionenspreizung typisch schwachsolvatisierte Sole sind. Ebenso ist das Endglied der Reihe, Schwefelsol nach Raffo-Odén, unzweifelhaft das am stärksten solvatisierte System. Desgleichen zeigen die Werte der Flockungsmolaritäten (für $Li^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$ und $Al^{\cdot\cdot\cdot}$), die als ein Maß für die Stabilität der Sole angesehen werden können, für die ersten vier Glieder der Reihe (einschließlich Tonsol) eine annähernd antibate Variation mit den Konstantenwerten. Auch daß das MnO_2-Sol etwa in der Mitte steht, ist plausibel.

Auf der anderen Seite scheint das Paraffinsol völlig herauszufallen, da es unmittelbar neben dem Schwefelsol nach Raffo-Odén steht. Allerdings wurde dieses Sol von Tuorila (loc. cit.) hergestellt durch Eingießen einer alkoholischen Lösung von Paraffin in Wasser. Ob die letzten Spuren von Alkohol durch stundenlanges Auskochen wirklich entfernt werden können, ist zweifelhaft. Zudem wissen wir heute, daß Paraf-

fin namentlich in feinster Zerteilung sehr wohl oxydieren kann unter Entstehung von Aldehyden, Alkoholen, Oxysäuren, Fettsäuren und anderen viel hydrophileren Stoffen als Paraffin selbst. Es ist also nicht unmöglich, daß ein auf die angegebene Weise hergestelltes Paraffinsol wegen seines Gehaltes an hydrophilen Stoffen auch eine vielleicht sehr intensive, wennschon volumgemäß geringfügige Solvatation aufweist.

Die Ladung des Paraffinsoles erwies sich als beachtlich (elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit $= 2{,}24 \cdot 10^4$ cm/sec pro Volt/cm; Tuorila). Eine eindeutige und strengere Verknüpfung von Ionenspreizung und Solvatation erscheint unmöglich, so lange man Intensität und Kapazität der Dispersionsmittelbindung nicht nebeneinander bestimmen kann.

Daß der absolute Wert der Flockungsmolarität (siehe vierte Spalte in Tabelle X) nicht ohne weiteres als Maß für den Solvatationsgrad herangezogen werden kann, zeigen die fast eine Dezimale größeren m_k-Werte für die Quarz- und Permutit-Suspensionen.

7. Die aus Tabelle X hervorgehende Gleichsinnigkeit der Änderungen von a und b ist mathematisch interessant. Diskutiert man nämlich Gleichung (1) für verschiedene Werte von a bei Konstanz von b bzw. umgekehrt, so findet man, daß die Spreizung entweder um so kleiner ist, je größer a ist, oder aber um so kleiner, je kleiner b ist. Die Fig. 7 zeigt diese Verhältnisse. Die aus der Tabelle hervorgehende symbate Variation von a und b weist darauf hin, daß die beiden Konstanten im Falle der hier vorliegenden Hyperbeln unter sich in besonderer Weise rechnerisch verknüpft sind.

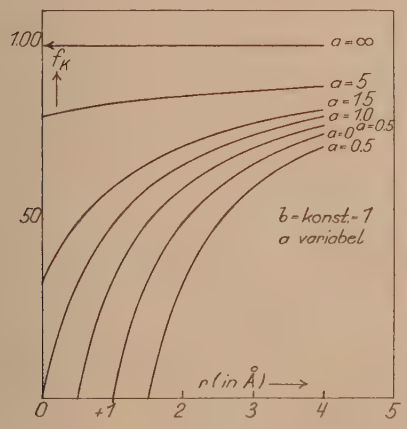


Fig. 7a

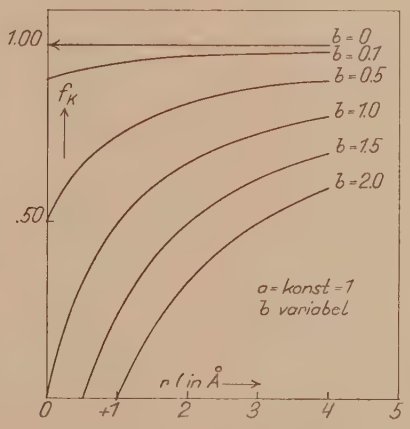


Fig. 7b

Man erhält diese Beziehung zwischen a und b beim Eintragen in ein Koordinatennetz, wie dies in Fig. 8 geschehen ist, und stellt fest, daß zwischen beiden Konstanten eine lineare Beziehung besteht. Dabei besteht diese Linearität nicht nur innerhalb einer Wertigkeitsklasse, sondern gilt für alle Wertigkeitsklassen gleichzeitig. Trotz gewisser Streuung namentlich im Gebiet der kleinsten Werte läßt sich ungezwungen durch alle Punkte, die sich aus Tabelle X ergeben[10]), eine Gerade legen, welche die a-Achse im negativen Gebiet schneidet, und (bei Berücksichtigung des verschiedenen Maßstabes der Koordinaten) folgender Gleichung entspricht:

$$a + 1{,}5 = 5{,}23 \cdot b \qquad (2)$$

oder allgemein:

$$a + c = d \cdot b. \qquad (2a)$$

Durch Substitution in Gleichung (1) erhalten wir die weiteren Ausdrücke:

$$f_k = 1 - \frac{b}{d\,b + r - c} \qquad (3a)$$

$$f_k = 1 - \frac{a + c}{d\,(r + a)}. \qquad (3b)$$

In diesen letzteren zwei Gleichungen sind c und d Konstanten, die für alle hier aufgeführten Fälle von Ionenspreizungen gelten, d. h. stets denselben Zahlenwert (1,5 und 5,23) besitzen, während a und b für jedes Sol individuelle Konstanten darstellen. In summa läßt sich also die ganze Schar der hier behandelten Hyperbeln kennzeichnen durch nur drei Konstanten, eine allgemeine (c oder d) und durch zwei indivi-

[10]) Nur die Werte für die auch sonst anomalen Quarzsuspensionen fallen heraus und sind nicht mit eingetragen worden.

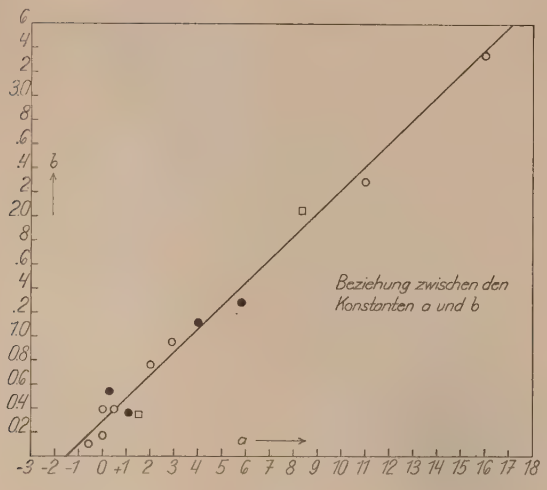


Fig. 8

duelle. Man bezeichnet eine solche Schar gekoppelter Kurven als affine Kurven. Die Ionenspreizungs-Kurven bei der Flockung von Solen durch Neutralsalze sind also affine Hyperbeln, unabhängig von der Wertigkeit der Ionen und der speziellen Beschaffenheit der Sole.

Das Bestehen einer derartig einfachen Beziehung für alle aufgeführten Beispiele von Ionenspreizungskurven ist einigermaßen erstaunlich. Man bedenke die große chemische und kolloidchemische Verschiedenheit der in Frage kommenden Sole, ferner die Tatsache, daß die Flockungsversuche von ganz verschiedenen Autoren und nach ganz verschiedenen Methoden ausgeführt wurden. Auch die Tatsache, daß die bei saurer Reaktion und in Gegenwart von Hydrolyseprodukten ausgeführten Flockungsreihen mit dreiwertigen Kationen sich ebenfalls so gut anschließen, ist auffällig. Sollte sich die Gültigkeit der linearen Beziehung zwischen den Konstantenwerten auch weiterhin bestätigen[11]), so läge hier ein Gesetz von auffälliger Allgemeinheit vor.

8. In mathematischer Hinsicht wird das Bestehen einer solchen linearen Beziehung verständlich, wenn man sich erinnert, unter welchen Voraussetzungen der I. A.K.-Satz abgeleitet wurde. Diese Voraussetzungen waren: Die Kationenspreizung wurde vernachlässigt bzw. rechnerisch erfaßt durch arithmetische Mittelung der Flockungsmolaritäten von Ionen gleicher Wertigkeit. Eine Mittelung der m_k-Werte entspricht aber auch einer Mittelung der Radiuswerte der betreffenden Kationen gleicher Wertigkeit. Der Mittelwert der Radien innerhalb einer Wertigkeitsklasse beträgt etwa 1. Überblickt man die voranstehenden Tabellen, so findet man weiterhin, daß der Flockungs-Aktivitäts-Koeffizient in den meisten aufgeführten Fällen — mit der schon erwähnten Ausnahme der groben Suspensionen — beim Radiuswert 1 annähernd **0,8** beträgt. Der Radiuswert 1 liegt in den Tabellen zwischen NaCl und KCl bzw. zwischen $MgCl_2$ und $CaCl_2$. Man sieht aus Tab. IX, daß diese Regel sogar für das Schwefelsol nach Raffo-Odén mit seiner extremen Ionenspreizung bei den einwertigen Kationen gilt (NaCl, $r^+ = 0{,}98$, $f_k = 0{,}66$; KCl, $r^+ = 1{,}33$, $f_k = 0{,}85$). Wenn wir dementsprechend erstens $r =$ konst. $= 1$ setzen und zweitens gleichzeitig $f_k = 0{,}8$, so geht die gefundene Hyperbelgleichung

$$f_k = 1 - \frac{b}{r + a}$$

über in $0{,}2 = \dfrac{b}{1 + a}$ bzw. in die lineare Gleichung

$$a + 1 = 5 \cdot b,$$

während wir empirisch fanden:

$$a + 1{,}5 = 5{,}23 \cdot b.$$

Ein Blick auf Fig. 8 zeigt, daß es für die Gültigkeit der linearen Beziehung nicht viel ausmacht, ob die durch die Versuchspunkte gelegte Gerade die Abszisse bei -1 oder bei $-1{,}5$ schneidet, während die Neigung der Geraden gegenüber einer Änderung des Zahlenfaktors von b (dem Tangens der Geraden) viel empfindlicher ist.

Man kann schließlich allgemein zu einer linearen Beziehung zwischen a und b gelangen, wenn man sowohl r als auch, entsprechend dem I. A.K.-Satz, f_k bzw. $1 - f_k$ konstant setzt. Wir setzen $r = k$ und $1 - f_k = \gamma$, dann wird die gefundene Hyperbelgleichung

$$1 - f_k = \gamma = \frac{b}{k + a}; \quad b = \gamma \cdot k + \gamma \cdot a, \qquad (2\,b)$$

worin $\gamma \cdot k$ also das Produkt zweier Konstanten und damit ebenfalls eine Konstante darstellt.

Die aufgefundene Linearität zwischen den zwei Hyperbelkonstanten a und b ist also eine Folge einmal der Tatsache, daß der Mittelwert des Kationenradius in den Wertigkeitsklassen in erster Annäherung konstant gesetzt werden kann, und daß zweitens bei dieser Mittelung der I. A.-K.-Satz ebenfalls annähernd gilt. Die Allgemeinheit der Zahlenwerte von a und b für sehr verschiedenartige Sole rührt anderseits daher, daß bei sehr verschiedenartigen Solen f_k beim Radiuswert 1 ungefähr den Wert 0,8 besitzt. Es ist klar, daß

[11]) Daß in der Tat auch Konstantenwerte, die nach der viel genaueren Methode der Koagulationsmessung von Wannow und Hoffmann gewonnen wurden, obiger Beziehung gehorchen, wird Dr. Wannow demnächst in einer eigenen Arbeit zeigen.

die letztere Bedingung eine ziemlich spezielle ist, und daß die künftige Forschung zwar wahrscheinlich das Bestehen der allgemeinen Linearität bestätigen, in bezug auf die Konstantenwerte der linearen Gleichung aber wohl auch individuelle Fälle nachweisen wird. Statt der einen gemeinsamen Geraden in Fig. 8 ist bei weiterer Untersuchung also ein Büschel von Geraden zu erwarten.

9. Die nähere Untersuchung der Konstantenwerte in Tabelle X ermöglicht indessen noch weitere Schlüsse. Bisher haben wir nicht nur für jedes Sol, sondern auch für jede Wertigkeitsklasse der Kationen eine besondere Hyperbelgleichung aufgestellt mit individuellen Werten von a und b. Vergleichen wir nun zunächst die a-Werte eines gegebenen Sols, aber bei verschiedener Wertigkeit der Kationen. Wir finden folgendes (Tabelle XI):

Tabelle XI. a-Werte desselben Sols bei verschiedener Wertigkeit der Kationen.

	1—1	$2—1_2$	$3—1_3$
As_2S_3-Sol . .	$a_1 = +2{,}9$	$+5{,}8 = 2a_1$	$+8{,}7 = 3a_1$
Ton-Sol . .	$+2$	$+4 = 2a_1$	—
MnO_2-Sol . .	$+0{,}515$	$+1{,}03 = 2a_1$	$+1{,}545 = 3a_1$
Schwefel-Sol n. Raffo-Odén	$-0{,}63$ $a_1' = a + 1{,}51$ $a_1' = +0{,}88$	$+0{,}25$ $a_2' = a_2 + 1{,}51$ $a_2' = 1{,}76$ $= 2a_1'$	—

Die a-Werte für die zweiwertigen Kationen sind genau doppelt so groß wie die a_1-Werte, die a_3-Werte sind dreimal so groß wie die a_1-Werte. Es gilt also die durch Einbeziehung der Wertigkeit (z) verallgemeinerte Gleichung

$$(1 - f_k)(r + z\,a_1) = b \text{ resp. } f_k = 1 - \frac{b}{r + z\,a}. \quad (4)$$

Besonders interessant sind die Zahlen beim Schwefelsol nach Raffo-Odén, von denen a_1 negativ ist. Um die Beziehung (4) auch hier zu prüfen, muß man eine Ordinatenverschiebung vornehmen nach dem entsprechend Fig. 8 bei —1,5 liegenden Anfangspunkt der a, b-Geraden. Es ergeben sich dann für a_1 und a_2 die zwei (nunmehr beide positiven) Werte von 0,88 und 1,76. Diese stehen quantitativ in dem von der Beziehung (4) geforderten Verhältnis 1:2.

Hervorzuheben ist, daß auch die Versuchsreihen mit dreiwertigen Salzen sich trotz Hydrolyse und saurer Reaktion ausgezeichnet der Regel einfügen. Die a-Konstante scheint weitgehend unempfindlich zu sein gegenüber derartigen, die m_k-Werte bekanntlich stark beeinflußenden Faktoren.

Die nächste Frage ist die, ob vielleicht auch für die b-Werte eine ähnliche einfache Beziehung zur Wertigkeit besteht. Dies ist tatsächlich der Fall, obschon nur 3 Wertepaare für diese Prüfung zur Verfügung stehen. Allerdings befinden sich unter diesen gerade die zwei am eingehendsten untersuchten Sole: As_2S_3 und MnO_2.

Bilden wir die Quotienten von b_2 und b_1 für As_2S_3-, Ton- und MnO_2-Sol, so erhalten wir

As_2S_3-Sol	Ton-Sol	MnO_2-Sol
$\frac{b_2}{b_1} = \frac{1{,}28}{0{,}925} = 1{,}38$	$\frac{1{,}12}{0{,}765} = 1{,}46$	$\frac{0{,}355}{0{,}286} = 1{,}24$
$= \sim \frac{4}{3}$	$= \sim \frac{4}{3}$	$= \sim \frac{4}{3}$

Der Durchschnitt dieser drei Quotienten ist 1,36, also recht genau = 4/3. Dies führt zusammen mit Gleichung (4) zu folgender Beziehung:

$$(1 - f_k)(r + z\,a_1) = \frac{z+2}{3} \cdot b_1,$$

resp.

$$f_k = 1 - \frac{(z+2)\,b_1}{3(r + z\,a_1)}. \quad (5)$$

In Worten ist also b bei Einbeziehung der Wertigkeit im Falle von zweiwertigen Kationen um 33 Proz. größer als im Falle von einwertigen Ionen, im Falle von dreiwertigen Ionen um 66 Proz. größer als bei einwertigen Ionen usw. Der Faktor $\frac{z+2}{3}$ wird, wie erforderlich, gleich 1, wenn es sich um einwertige Ionen handelt.

Wie obige Zahlen zeigen, gilt diese Beziehung sehr gut bei den genannten Solen und beim Vergleich zwischen zwei- und einwertigen Kationen. Beim Raffo-Odén-Schwefel ist ein solcher quantitativer Vergleich wohl darum nicht möglich, weil hier zweiwertige Nitrate mit einwertigen Chloriden verglichen werden; der Quotient ist viel zu hoch (0,523:0,109 = ~5). Auch bei Heranziehung der dreiwertigen Kationen stimmt die Beziehung nur beim As_2S_3-Sol annähernd; statt des theoretisch geforderten Quotienten 1,66 ergibt sich 2,18. Freilich darf hier nicht vergessen werden, daß bei den Untersuchungen mit dreiwertigen Kationen überhaupt nur 2 bis 3 Salze zur Messung verwendet wurden, so daß die empirische Bestimmung der b-Konstanten an und für sich schon sehr unsicher ist. Zugleich ergibt sich, daß geradezu im Gegensatz zu der a-Konstante, die sich bei dreiwertigen Salzen

sehr genau der Regel einfügt, die b-Konstante offenkundig viel empfindlicher ist gegenüber m_k-beeinflussenden Faktoren wie p_H, Hydrolyse usw. Für eine weitere Prüfung von Gleichung (5) an höherwertigen Kationen müssen offenbar sehr viel genauere Koagulationsbestimmungen zugrunde gelegt werden.

9. Fassen wir die letzten Entwicklungen zusammen, so hätten wir also in der Gleichung

$$f_k = 1 - \frac{(z+2)\,b}{3\,(r + z\,a)}$$

eine Beziehung, die wunschgemäß den Einfluß der Ionenspreizung auf die Flockung, gekennzeichnet durch den A.-K. der flockenden Molarität, rechnerisch erfaßt, und zwar nicht nur für die Ionenspreizung einer Wertigkeitsklasse, sondern für diejenige aller Wertigkeiten, mindestens aber der ein- und zweiwertigen Kationen, desgleichen nicht nur für ein bestimmtes Sol, sondern für sehr verschiedenartige Sole, schließlich für Ionenspreizungen von extrem kleinem und extrem großem Ausmaß. Wir wollen die Gleichung im folgenden als Ionenspreizungs-Gleichung bei der Flockung bezeichnen.

Die Zug um Zug aus den Versuchsdaten induktiv entwickelte Gleichung führt nun ihrerseits deduktiv zu einer Reihe von Folgerungen. Wir wollen diese Folgerungen diskutieren wieder am As_2S_3-Sol, als dem Typus der hier besonders wichtigen Sole und als dem am vielseitigsten untersuchten Beispiel.

11. In Fig. 9 ist die für einwertige Kationen gültige, vereinfachte Ionenspreizungs-Gleichung graphisch dargestellt für das As_2S_3-Sol, indessen erweitert auf das Gebiet großer Radien. Die ausgezogene Kurve ist die theoretische, der Gleichung entsprechende Kurve. Der Maßstab für r ist so klein gewählt, daß die 4 anorganischen Salze

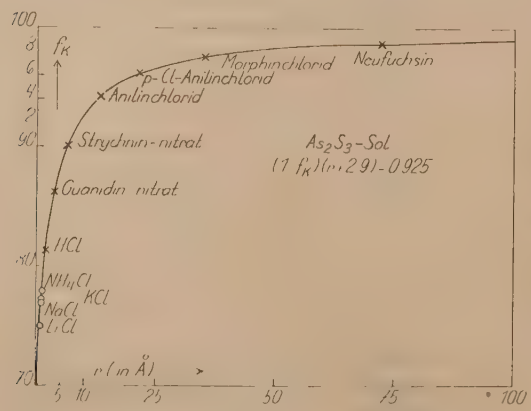


Fig. 9

ganz links auf dem fast senkrecht ansteigenden Ast der Hyperbel zu liegen kommen, im Gegensatz etwa zu Fig. 1, wo sie infolge des anderen Maßstabes auf einem fast wagerechten Hyperbelast liegen. Nur für diese 4 Salze sind Ionenradien mit einiger Sicherheit bekannt.

Wohl aber sind die Flockungsmolaritäten einer ganzen Anzahl weiterer organischer Elektrolyte von H. Freundlich (loc. cit.) gemessen worden; siehe hierzu Tabelle III. Die f_k-Werte, welche diesen m_k-Werten entsprechen, finden sich ebenfalls in Tabelle III berechnet, und sind in Fig. 9 auf der theoretischen Kurve eingetragen worden. Geht man nun von diesen Punkten herab zur Abszisse, so würde man die diesen f_k-Werten theoretisch entsprechenden Ionenradien erhalten. Daß eine solche Extrapolation ziemlich unsicher ist, lehrt schon ein Blick auf die Kurvenform. Es ist besonders bei den höheren f_k-Werten nur eine minimale Variation von m_k bzw. f_k erforderlich, um den Punkt auf dem fast horizontalen Hyperbelast stark nach rechts oder links zu verschieben.

Immerhin interessieren Größenordnung und Reihenfolge der sich so theoretisch ergebenden Ionenradien. Für das H-Ion finden wir gemäß der As_2S_3-Kurve einen Wert von ~2 Å. Bei anderen Versuchsreihen (siehe die Tabellen) ergeben sich Werte zwischen 0,9 bis ca. 3 für das H-Ion. Das sind größere Werte als auf anderen Wegen (z. B. aus kristallographischen Daten) gewonnen wurden[12]). Sie weisen z. B. auf die Möglichkeit der Hantzsch'schen Annahme hin, daß das H^+-Ion eigentlich als ein Hydroxoniumion (H_3O^+) in wässeriger Lösung existiert. Bei den anderen größeren Kationen ist vorläufig nur die Reihenfolge der Ionenradien von Interesse. Zu irgendeiner Schätzung des Radius wäre mindestens die Kenntnis der Dichte der Kationen erforderlich, die unbekannt ist. Daher sind in nachstehender Tabelle XII als erste Annäherung nur die theoretischen Molekulargewichte dieser organischen Kationen zusammengestellt.

Tabelle XII.

Kationen	Molekulargewicht, theor.
Guanidin, $C:(NH)(NH_2)_2$	59,06
(Strychnin, $C_{21}H_{22}O_2N_2$)	(334,19)
Anilin, $C_6H_5HN_2$	93,06
p-Cl-Anilin, $C_6H_3Cl_2NH_2$	127,52
Morphin, $C_{17}H_{19}O_3N$	285,2
Neufuchsin, $C_{22}H_{24}N_3$	~334,2

[12]) 0,53 Å (Hund); 0,53 Å (Saha); 0,55 (Wykoff); 0,73 (Huggins) usw.

Beim Strychnin-Salz liegt wahrscheinlich irgend ein experimentelles Versehen bei der Bestimmung des Flockungswertes oder eine Verunreinigung des Salzes vor. Die anderen Ionen ordnen sich genau in der Reihenfolge, die ihren f_k-Werten und der Ionenspreizungs-Gleichung entspricht. Die in Tabelle III in Klammern gesetzten theoretischen Radien bzw. Radiusgrößen sind in absolutem Maße jedenfalls zu hoch. Das gilt insbesondere für die höchsten Werte. Es wurde schon darauf hingewiesen, wie unsicher gerade auf diesem fast horizontalen Hyperbelast die Extrapolation ist.

Es wäre gewiß nicht berechtigt, auf Grund dieser vorläufigen Feststellungen etwa zu hoffen, in absehbarer Zeit Ionenradien mit Hilfe von Flockungsversuchen bestimmen zu können. Daß aber trotz aller zur Zeit bestehenden Schwierigkeiten hier eine prinzipielle Möglichkeit dazu vorliegt, kann nicht bestritten werden.

12. Es ist seit der Freundlich'schen Arbeit aus dem Jahre 1903 bekannt, daß gelegentlich die m_k-Werte sehr großer einwertiger organischer Kationen kleiner sind als die m_k-Werte der zweiwertigen Kationen, so daß also diese „einwertigen Ionen bei kleineren Konzentrationen flocken als die höherwertigen". Es findet eine Überschneidung der Wertigkeitsklassen statt, eine für jede bisherige Theorie der Koagulation schwierige und sehr „unpassende" Tatsache. Tabelle III zeigt, daß z. B. die m_k-Werte von Morphinchlorid und Neufuchsin kleiner sind als die m_k-Werte sämtlicher zweiwertiger Kationen.

Die hier entwickelte Ionenspreizungs-Gleichung sieht nun diese gelegentliche Überschneidung der Wertigkeitsklassen ohne weiteres voraus. Sie zeigt zugleich, daß dieser Effekt nur dann auftritt, wenn sehr große einwertige Ionen mit zweiwertigen Ionen von normaler Größe verglichen werden.

In Fig. 10 sind die drei Funktionen zwischen $\log m_k$ und r für ein-, zwei- und dreiwertige Kationen graphisch dargestellt, wie sie sich theoretisch aus der Ionenspreizungs-Gleichung (mit den Konstanten für das As_2S_3-Sol) ergeben. Die m_k-Werte wurden aus den theoretischen f_k-Werten rückberechnet; auf Wiedergabe der Zahlen sei verzichtet.

Man sieht drei gleichsinnig verlaufende Kurven, deren Abstand voneinander den üblichen sprungweisen Unterschieden in der Größenordnung der m_k-Werte entspricht. Man sieht fernerhin, daß die Kurven mit zunehmender Wertigkeit flacher werden. Innerhalb des in der Figur enthaltenen Gebietes bis $r = 90$ sinkt die **1**—1-

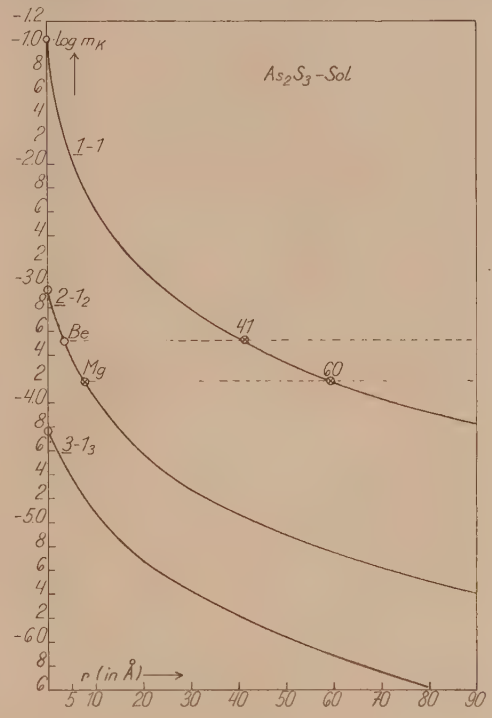


Fig. 10

Kurve um ca. 3 Dezimalen von m_k, die **2**—1_2-Kurve um ca. 2,5 Dezimalen, die **3**—1_3-Kurve um etwa 2 Dezimalen. Die Breite der Ionenspreizung, gekennzeichnet durch die Differenz der Flockungsmolaritäten zwischen kleinstem und größtem betrachteten Kation, ist am größten bei einwertigen Kationen und wird zusehends geringer beim Übergang zu höherwertigen Ionen.

Auf der 2—1_2-Kurve sind nun die den Radien von $Be^{\cdot\cdot}$ und $Mg^{\cdot\cdot}$ entsprechenden m_k-Werte hervorgehoben worden. Geht man von diesen Punkten aus horizontal nach rechts, also zu größeren r-Werten, so schneiden diese Horizontalen die 1—1-Kurve, im ersten Fall bei einem Radius von 41 Å, im zweiten bei einem solchen von 60 Å. Das heißt aber nichts anderes, als daß alle einwertigen Kationen, deren Radius größer als 41 resp. 60 Å ist, bei kleineren Molaritäten flocken würden als $Be^{\cdot\cdot}$ bzw. $Mg^{\cdot\cdot}$. Vergleicht man also große einwertige Kationen mit kleinen zweiwertigen, so ist eine Überschneidung der Wertigkeitsklassen gemäß unserer Gleichung zwangsläufig. Noch leichter ist eine solche Überschneidung beim Vergleich der 2—1_2- und 3—1_3-Kurven möglich, am leichtesten beim Vergleich noch höherwertiger Ionen untereinander. Tatsächlich findet man im Schrifttum mehrfach Flockungs-

versuche, in denen das vierwertige Ion bei größerer Molarität flockte als das dreiwertige.

13. Vielleicht noch interessantere Folgerungen ergeben sich aus der allgemeinen Ionenspreizungsgleichung beim Vergleich der f_k, r-Kurven bei verschiedenen Wertigkeiten, also bei verschiedenen Werten von z. In Fig. 11 sind wieder gleich graphisch die drei theoretischen f_k, r-Kurven für die Wertigkeiten 1, 2 und 3 dargestellt, wiederum mit den Konstanten des Freundlich'schen As_2S_3-Soles.

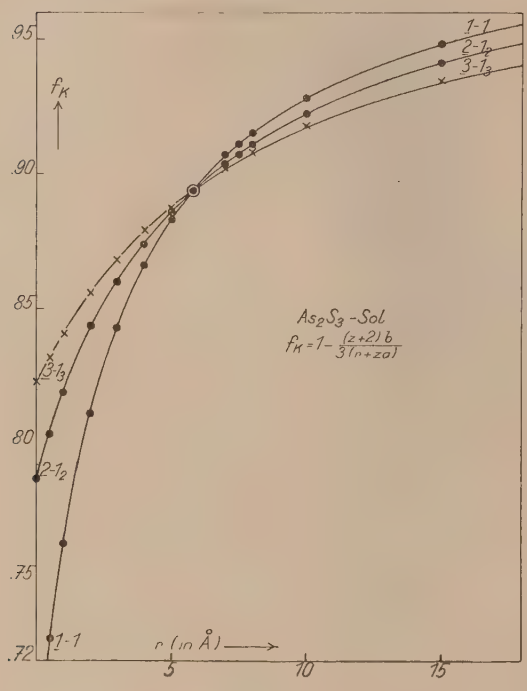


Fig. 11

Zunächst sei auf den außerordentlich großen Maßstab der f_k-Ordinate aufmerksam gemacht, der notwendig ist, um die sehr kleinen Abstände zwischen den drei Kurven nicht verschwinden zu lassen[13]). Anfangend bei sehr kleinen Radien findet man, daß die 3—1_3-Kurve am höchsten verläuft, die 1—1-Kurve am niedrigsten. Die Spreizung der Kurven, mit anderen Worten die Abweichung vom I. A.-K.-Satz, gemäß dem alle drei Kurven vollständig aufeinanderfallen sollten, ist bei den kleinsten Radien am größten. Bei Vergrößerung des Radius rücken die Kurven zusammen und beim Radius $r = 5{,}8$ schneiden sich die drei Kurven in einem allen drei gemeinsamen Punkt. Es gibt also einen mittleren Kationen-Radius, bei dem der I. A.-K.-Satz streng gültig ist.

Dies Verhalten erinnert auffällig an den Einfluß der Solkonzentration auf die Genauigkeit des I. A.-K.-Satzes beim As_2S_3-Sol. Auch hier haben H. Wannow und K. Hoffmann[14]) bei Untersuchung von sehr großen Solkonzentrationen nicht nur ein Zusammengehen der drei Wertigkeitskurven, wie schon früher festgestellt wurde, sondern einen wirklichen Schnittpunkt der drei Kurven gefunden mit einer darauffolgenden Umkehr des durch die Burton'sche Regel gekennzeichneten Verhaltens. Man vergleiche z. B. Fig. 10, Kolloid-Z. **80**, 302, mit der nebenstehenden.

Natürlich liefert die Ionenspreizungs-Gleichung auch den genauen Wert von r, bei dem dieser Schnittpunkt auftritt. Der Schnittpunkt ist mathematisch gekennzeichnet dadurch, daß hier die Werte von f_k in allen Wertigkeitsklassen gleich sind. Es ist z. B.

$$f_k^{\mathrm{I}} = 1 - \frac{b_1}{r + a_1} = f_k^{\mathrm{II}} = 1 - \frac{4\,b_1}{3\,(r + 2\,a_1)},$$

also auch

$$\frac{b_1}{r + a_1} = \frac{4\,b_1}{3\,(r + 2\,a_1)}.$$

Diese Gleichung nach r aufgelöst ergibt für den r-Wert des Schnittpunktes r^*

$$r^* = 2a_1. \qquad (6)$$

Für das As_2S_3-Sol war der Wert von $a = 2{,}9$, der Schnittpunkt muß also bei $r = 5{,}8$ Å liegen, wie dies nach Fig. 11 auch der Fall ist. Für das Goldsol und von Weimarn-Schwefelsol würde der Schnittpunkt theoretisch bei außerordentlich hohen Radiuswerten (32 resp. 22 Å) liegen, beim MnO_2-Sol theoretisch schon bei $r = 1{,}03$, beim Schwefelsol nach Raffo-Odén theoretisch wiederum bei etwas höheren Werten ($r = 1{,}76$). Daß in den Fig. 4 (MnO_2-Sol) und 5 (Raffo-Odén-Sol) die empirisch gefundenen Schnittpunkte nicht genau diesen theoretischen Werten entsprechen, liegt an den schon besprochenen zahlenmäßigen Abweichungen der empirischen Konstantenwerte von den a- und b-Werten der theoretischen Ionenspreizungs-Gleichung, ferner aber an der Häufung dieser Abweichungen bei dieser empfindlichen mathematischen Prüfung.

[13]) Der kleine Abstand der Kurven entspricht der sehr angenäherten Gültigkeit des I. A.-K.-Satzes für dies Sol. Für Sole dieser Art wirkt sich die Ionenspreizung, wie eingangs erwähnt, in der Tat nur als eine sekundäre Korrekturgröße für den f_k-Wert und den I. A.-K.-Satz aus.

[14]) H. Wannow und K. Hoffmann, Kolloid-Z. **80**, 302 (1937).

Allgemein kann man sagen, daß der Schnittpunkt und damit der Radiuswert, bei dem absolute Gültigkeit des I. A.-K.-Satzes besteht, bei starker Ionenspreizung bei kleinen Radien, bei geringer Ionenspreizung aber bei größeren Radien liegt.

Nach dem Schnittpunkt verlaufen die f_k, r-Kurven in umgekehrter Reihenfolge wie vorher; die Abweichungen vom I. A.-K.-Satz sind bezogen auf die Wertigkeit der Kationen bei diesen größeren Radien gerade von entgegengesetzter Art wie vorher. Geht man zu noch größeren r-Werten, so findet, wie Fig. 12 zeigt, wieder eine Annäherung der f_k, r-Kurven aneinander statt.

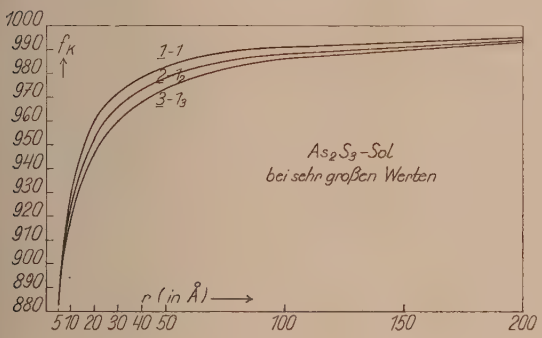


Fig. 12

14. Mit den Erörterungen des letzten Abschnittes nähern wir uns bereits der sehr wichtigen Frage nach dem Zusammenhang zwischen der neuen Gleichung und dem alten I. A.-K.-Satz. Das Ziel vorliegender Untersuchung bestand ja darin, den I. A.-K.-Satz zu erweitern in dem Sinne, daß die Ionenspreizung mit erfaßt wurde. Die hier rein induktiv entwickelte Ionenspreizungs-Gleichung würde also nur dann ihren Zweck erfüllen, wenn sie nicht nur mit dem I. A.-K.-Satz verträglich ist, sondern diesen im mathematischen Sinne mit enthält. Wir haben also zu untersuchen, ob und unter welchen Bedingungen die Gleichung (5) übergeht in den einfachen Satz: $f_k = \text{konst.}$

Zur Beantwortung dieser Frage erinnern wir uns, daß das f_k im I. A.-K.-Satz einen Mittelwert darstellt, das Mittel nicht nur für die verschiedenen Kationen einer Wertigkeitsklasse, sondern das Mittel für alle Kationen aller Wertigkeiten. Das bedeutet im Sinne der Ionenspreizung, daß dem I. A.-K.-Satz auch die Annahme eines mittleren und für alle Wertigkeitsklassen gleichen Radius-Wertes zugrunde liegt, dessen Wert bei den üblichen anorganischen Salzen etwa 1 Å betragen wird. Um von der Ionenspreizungs-Gleichung zum I. A.-K.-Satz zu gelangen, müssen wir also zunächst r als invariant erklären und $= k$ setzen.

Als zweite Bedingung erscheint die Gültigkeit des I. A.-K.-Satzes, f_k bzw. $1 - f_k = \text{konst.} = \gamma$; vergleiche bereits Abschn. 8.

Wir setzen also $r = k$ und $1 - f_k = \gamma$, und fragen: Wie müssen die Beziehungen zwischen a_1 und b_1 sein, damit die Ionenspreizungsgleichung

$$f_k = 1 - \frac{(2+z)\,b_1}{3\,(k + z\,a_1)}$$

übergeht in den I. A.-K.-Satz $f_k = \text{Konst.}$, im besonderen also unabhängig wird von der Wertigkeit z. Es ist also aus voranstehender Gleichung z zu eliminieren.

Aus

$$\gamma = \frac{(2+z)\,b_1}{3\,(k + z\,a_1)} \tag{7}$$

ergibt sich beim Ausmultiplizieren usw.

$$\frac{3\gamma}{b_1} \quad \frac{2+z}{\frac{k}{2}\left(2 + \frac{2\,a_1}{k}\cdot z\right)}.$$

Damit der Ausdruck auf der rechten Seite unabhängig von z wird, muß offenbar im Nenner der Quotient $\frac{2\,a_1}{k} = 1$ werden. Dann hebt sich $2 + z$ heraus, und es bleibt

$$\gamma = 1 - f_k = \frac{2}{3\,k} \cdot b_1 = \text{konst.},$$

also der I. A.-K.-Satz.

Die Ionenspreizungsgleichung geht also in den I. A.-K.-Satz über, sie wird m. a. W. unabhängig von der Wertigkeit z, wenn die Konstanten a_1 und b_1 (die Hyperbelkonstanten bei einwertigen Kationen) folgenden Bedingungen gehorchen:

$$a_1 = 1/2\,k \tag{8a}$$

$$b_1 = \frac{3}{2}\,k \cdot \gamma, \tag{8b}$$

wobei k einen konstanten mittleren Radiuswert bedeutet und $1 - \gamma$ einen entsprechend dem I. A.-K.-Satz konstanten Flockungs-Aktivitäts-Koeffizienten ($1 - \gamma = f_k$). Setzen wir wieder das Mittel von $r = 1$, so vereinfachen sich obige Bedingungen noch weiter: Die Ionenspreizungsgleichung geht über in den I. A.-K.-Satz, wenn $a_1 = 0{,}5$ und $b_1 = 1{,}5 \cdot \gamma$ wird.

Die induktiv, ohne jede Bezugnahme auf den I. A.-K.-Satz aufgefundene Ionenspreizungs-Gleichung verträgt sich also nicht nur mit dem früher gefundenen I. A.-K.-Satz, sondern enthält ihn. Sie geht allerdings nur unter bestimmten, oben genannten Bedingungen in ihn über, die beide gleichzeitig erfüllt sein müssen. Die Ionenspreizungs-Gleichung ist also in der Tat eine noch allgemeinere Flockungs-Gleichung als der I. A.-K.-

Satz, indessen nicht eine dem zuerst gefundenen Satze fremde, sondern eine ihm auch mathematisch übergeordnete Gleichung. Für die weitere Entwicklung der A.-K.-Theorie der Flockung wird eine nähere Diskussion der Übergangsbedingungen gemäß (8a) und (8b) von besonderem Interesse sein. Es erhebt sich die Frage nach der kolloidchemischen oder aktivitätstheoretischen Bedeutung dieser besonderen Funktionen der a_1- und b_1-Konstante.

Zusammenfassung.

1. Es wird der Zusammenhang zwischen dem Ausmaß der Ionenspreizung bei der Flockung und den kolloidchemischen Eigenschaften der Sole diskutiert. Die Solvatation, speziell die Solvatationskapazität, scheint nicht der alleinige oder stets ausschlaggebende Faktor für starke Ionenspreizung zu sein.

2. An Hand der genauesten Versuche aus dem Schrifttum (9 Beispiele) wird gezeigt, daß die Ionenspreizung rechnerisch sehr gut dargestellt wird durch eine Hyperbelgleichung:

$$f_k = 1 - \frac{b}{r \pm a},$$

worin f_k der Einzel-Aktivitätskoeffizient des dominierenden Ions bei der Flockungsmolarität (m_k), r der Ionenradius bzw. eine ihm proportionale Größe, a und b Konstanten sind. Die Gleichung stellt gleich gut Fälle minimaler wie extremer Ionenspreizung dar. Sie gilt für ein-, zwei- und dreiwertige Ionen, für Sole und für (3) Suspensionen.

3. Die Beziehungen zwischen dieser Gleichung und den Büchner'schen Ionenzahlen werden besprochen.

4. Aus der Diskussion der Konstantenwerte ergibt sich, daß die Ionenspreizung um so stärker ist, je kleiner die Zahlenwerte beider Konstantenwerte sind.

5. Die Konstanten a und b sind untereinander verknüpft durch die lineare Beziehung

$$a + c = d\,b,$$

wobei c und d zwei neue sehr allgemein gültige Konstanten sind, die für die Flockung sehr verschiedenartiger negativer Sole, unabhängig von der Wertigkeit der Ionen, der Stärke der Ionenspreizung, der speziellen Methode zur Flockungsmessung usw. gelten. Die theoretische Bedeutung dieser Beziehung wird diskutiert.

6. Aus den Zahlenwerten der a- und b-Konstanten lassen sich zwei weitere quantitative Beziehungen ableiten

$$f_k = 1 - \frac{b}{r + z\,a_1}; \quad f_k = 1 - \frac{(z+2)\,b_1}{3\,(r + a)},$$

die zusammengefaßt eine allgemeine „Ionenspreizungs-Gleichung" ergeben von der Form

$$f_k = 1 - \frac{(z+2)\,b_1}{3\,(r + z\,a_1)},$$

in der z die Wertigkeit des dominierenden Ions und a_1 und b_1 die Konstantenwerte der für die einwertigen Ionen geltenden Hyperbel sind. Diese Gleichung erlaubt ein sehr großes experimentelles Zahlenmaterial rechnerisch zusammenzufassen.

7. Die Ionenspreizungs-Gleichung ermöglicht auch eine Ordnung der f_k-Werte sehr großer (organischer) Ionen. Prinzipiell erscheint die Bestimmung von Ionenradien mittels Flockungsmessungen möglich.

8. Die Gleichung läßt auch das gelegentliche Überschneiden der Flockungsmolaritäten von Ionen verschiedener Wertigkeitsklassen voraussehen und macht diesen bisher anomal erscheinenden Effekt verständlich.

9. Die (graphische) Diskussion der Ionenspreizungsgleichung ergibt u. a., daß die f_k, r-Kurven bei verschiedenen Wertigkeiten sich bei einem mittleren Wert von r schneiden. In diesem Punkt ist also f_k genau konstant; der I. A.-K.-Satz ($f_k \cong$ konst.) gilt hier scharf. Die Lage dieses Schnittpunktes variiert mit dem Werte der Konstanten a_1 und läßt sich aus der Gleichung berechnen zu $r = 2\,a_1$.

10. Es wird gezeigt, daß die Ionenspreizungs-Gleichung mathematisch übergeht in den I. A.-K.-Satz, also unabhängig von der Wertigkeit wird unter zwei Bedingungen: r muß konst. sein (entsprechend dem Mittelwert von r, der dem I. A.-K.-Satz zugrunde liegt), und a_1 und b_1 (die Konstanten der einwertigen Kationen) müssen den Bedingungen gehorchen:

$$a_1 = {}^1/_2\,k \qquad b_1 = {}^3/_2\,k \cdot \gamma,$$

worin k der mittlere Radiuswert und $\gamma = 1 - f_k$ ist; f_k bedeutet den nach dem I.A.-K.-Satz konstanten Wert des Flockungs-Aktivitäts-Koeffizienten.

* * *

Herrn Dr. K. Hoffmann dankt der Verfasser für verständnisvolle Hilfe bei den Rechnungen.

Polarisationsmikroskopische Versuche mit Bravais'schen Doppelplatten aus Cellophan.

Von Hans H. Pfeiffer (Bremen). (Eingegangen am 11. September 1938.)

Mikroskopisch undifferenziertes Zytoplasma bietet im allgemeinen keine Anzeichen von Doppelbrechung, soweit von solchem Vermögen irgendwelcher geformter Einschlüsse abgesehen wird[1]). Jene optische Isotropie kann aber eine statistische sein oder, wie F. Rinne[2]) auf der IX. Hauptversammlung der Kolloid-Gesellschaft in Mainz besprochen hat, auf einer Schwächung der elektrochemischen Felder durch das Wasser gemäß seiner hohen Dielektrizitätskonstante beruhen, so daß auch völlig strukturlos erscheinendes Zytoplasma von Eiweißkettenmolekülen durchzogen sein kann[3]). Wegen der geringen absoluten Schichtdicke der Objekte und vielleicht auch wegen nur geringer Quantität doppelbrechender Substanz ist der Nachweis anisodiametrischer Teile selbst in strömendem Zytoplasma sehr schwierig. Weil man das Plasma nicht wie eine leblose Flüssigkeit durch eine Kapillare strömen lassen kann, habe ich[4]) die verschiedensten nackten Protoplasten mittels manometrisch bestimmter Unterdrucke durch Kapillaren gesaugt und zugleich nach Pekarek's[5]) Methode der doppelseitigen Erstpassagezeiten in Brownscher Bewegung befindlicher Teile die Viskosität gemessen; die Viskositätsabnahme mit wachsendem Druck zeigt für Zytoplasma im Gegensatz beispielsweise zu Glyzerin eine auch polarisationsoptisch nachweisbare innere Struktur[4]). Weitere Argumente für die Anwesenheit fibrillarer Bausteine sehe ich in der gelegentlich nachgewiesenen hohen Elastizität[6]), in dem von mir[7]) auf der X. Hauptversammlung der Kolloid-Gesellschaft in Hannover besprochenen Fadenziehvermögen und in der für gewisse Objekte wahrscheinlich gemachten Thixotropie[8]). Auch ist in einer kleinen Anzahl von Fällen auch an undifferenziertem Zytoplasma Doppelbrechung nachgewiesen worden[9]); an dieser Stelle bemerkenswert ist die von Vlès mittels einer speziell hergerichteten Apparatur demonstrierte, während der Entwicklung sich ändernde Wirkung des Seeigeleies auf eine stauroskopische Platte. Vor allem aber mehren sich die Befunde, nach denen Doppelbrechung durch gewisse experimentelle Eingriffe induziert werden kann, sei es durch hypertonische Medien (A. Teitel-Bernard, H. Ullrich), Wasserentzug mittels Überführung in Glyzerin oder Apáthy-Sirup (E. Fauré-Fremiet), Ausscheidung lipoider Bestandteile mittels Alkoholbehandlung (M. Versé, A. Noll, V. Diamare, R. Kawamura, W. Biedermann), traumatische Eingriffe (E. Bauer), Strömen infolge Unterdruckes (Pfeiffer), Abkühlung unter 0° (H. Ullrich) oder Wärmestarre (T. Y. Liang). Gerade die Eignung des den Versuchen Liang's entgegengesetzen Eingriffes durch Ullrich[10]) machte die Kombinierung der Abkühlung mit dem durch Unterdruck hervorgerufenen Strömen erwünscht, weil van Iterson[11]) in Versuchen mit optisch anisotropen Lösungen des sauren Cd-Salzes der Phosphorglyzerinsäure bei Abkühlen keine Doppelbrechung gefunden hat, und in eigenen Versuchen[12]) mit Protoplasma hat sich ebenfalls bei einer Außentemperatur um 15 bis 16° eine Zunahme der Intensität der Doppelbrechung, bei Temperaturen von 11 bis 12° oder bei starker Erwärmung aber eine Abnahme ergeben.

Um eine Beschädigung der Nikols durch Abkühlungen unter 0° zu vermeiden, mußte die Apparatur andere Polarisationsvorrichtungen bekommen. Ohne Kenntnis der spärlich

[1]) W. J. Schmidt, Die Doppelbrechung von Karyoplasma, Zytoplasma und Metaplasma (Berlin 1937), 112.

[2]) F. Rinne, Kolloid-Z. **61**, 304 (1932).

[3]) A. Frey-Wyssling, Protoplasma **25**, 261, 282 (1936); Submikroskopische Morphologie des Protoplasmas und seiner Derivate (Berlin 1938), 118; Verh. 5. intern. Kongr. exper. Zellforschg (erscheint in Arch. exper. Zellforschg).

[4]) H. H. Pfeiffer, Proc. 6. intern. Bot. Congr. Amsterdam **1**, 173 (1936); **2**, 43 (1935); Physics **7**, 302 (1936); Nature **138**, 1054 (1936); Fujii Jubil. Vol. (1937), 701; Verh. Dtsch. Zool. Ges. Bremen (1937), 106. — Frey-Wyssling, loc. cit., S. 73f.

[5]) J. Pekarek, Protoplasma **10**, 510 (1930).

[6]) W. Seifriz, Verh. Abt. exper. Zellforschg Budapest (1928), 341, 345; J. Rheol. **1**, 261 (1930); Protoplasm (New York und London 1936), 229. — H. T. Northen und Mitarbeiter, Protoplasma **31**, 1 und 9 (1938).

[7]) Pfeiffer, Kolloid-Z. **70**, 26 (1935).

[8]) T. Péterfi, Verh. 3. intern. Kongr. exper. Zellforschg. Cambridge (1934), 381.

[9]) W. J. Schmidt, loc. cit., S. 114f. — Fr. Vlès, Livre hommage prof. Cantacuzène (1934), 761.

[10]) Tse Yen Liang, Chinese J. Physiol. **10**, 327 (1936); H. Ullrich, Planta **26**, 311 (1937).

[11]) G. van Iterson, Proc. Akad. Amsterdam **37**, 367 (1934).

[12]) Pfeiffer, Verh. Dtsch. Zool. Ges. Bremen (1937), 110.

vorhandenen Literaturstellen[13]) fand sich ein geeignetes Material in Randbahnen genügend dicker Cellophanbogen. Wie anscheinend zuerst G. van Iterson jr.[14]) bemerkt hat, sind beim Cellophan die Brechungskoeffizienten nicht nur parallel und quer zur Folienebene verschieden, sondern auch innerhalb eines Filmes sind quer zueinander zwei deutlich verschiedene optische Achsen zu beobachten. Der optischen entspricht gewissermaßen eine mechanische Anisotropie, insofern quer zur Fabrikationsbahn geschnittene Streifen bei Messung des Feuchtigkeitswechsels der Atmosphäre mittels Beobachtung der Dehnung und Schrumpfung des Materials einen viel geringeren Ausschlag als längsgeschnittene Streifen zeigen[15]). Auch ist das Material parallel zur Faserachse leicht spaltbar, quer dazu aber von großer Zerreißfestigkeit. Neuerdings wird auch von Ebbecke[16]) erwähnt, daß Cellophanfolien infolge des dreidimensional vernetzten Gitters der Fadenmoleküle wie Kristalle des nicht-regulären Systems Doppelbrechung zeigen, die in seinen Versuchen zugeführten polarisierten Strahlen also in zwei senkrecht zueinander schwingende Strahlen zerlegt werden, welche mit 45 statt 90° Richtungsunterschied auf den Analysator treffen. Durch Benutzung von zwei oder mehr übereinandergelegten Folien können Polarisationsfarben höherer Ordnung erhalten und der Einfluß der Schichtdicke auf die Intensität der Doppelbrechung demonstriert werden. Bringt man hinter einem Gipsplättchen Rot I oder II mit senkrechter Schwingungsrichtung das Cellophanblättchen senkrecht zu der gelegentlich kenntlichen feinen Streifung an, so addiert sich, in waagerechter Anordnung aber subtrahiert sich der Doppelbrechungseffekt. Cellophan ist also, wie auch Ebbecke bemerkt, einachsig doppelbrechend, wobei die Faserrichtung mit jener der optischen Achse zusammenfällt. Zum gleichen Ergebnis kommt man bei Anwendung der Biot'schen Methode zur Markierung der zweifelhaften Indexellipse und ihrer großen Achse.

Von den beiden mit verschiedener Geschwindigkeit sich fortpflanzenden, ungleich stark gebrochenen Komponenten, in welche eine einfallende Lichtschwingung durch das Cellophan gespalten wird, ist der anscheinend auch hier nicht in der Einfallsebene gelegene außerordentliche Strahl nur schwierig zu absorbieren. Es hat sich zwar der Gebrauch zweier oder gar dreier, nur durch eine nicht zu vermeidende, sehr dünne Luftschicht getrennter Cellophanfolien, die in übereinstimmender Orientierung übereinandergelegt werden (Prinzip des Nörrenberg'schen Polarisationsapparates), von Vorteil erwiesen. Aber um eine starke Abblendung und damit erhebliche Verringerung der Apertur des Gesichtsfeldes kommt man anscheinend leider doch nicht herum.

Zum Unterschied von dem inzwischen ebenfalls bekannt gewordenen Gebrauch des Cellophans als Ersatz für Gipsplättchen durch Robinson[17]) sind bei den eigenen Versuchen von Anfang an Bravais'sche Doppelplatten aus dem Material hergestellt worden, die in noch höherem Grade die Bestimmung auf Rot I ausnutzen lassen. Während nämlich die Anwendung der Gipsplatte auf der Einstellung auf eine bestimmte Farbe beruht, wird bei jener Doppelplatte und andern Stauroskopen als Kriterium die Farbengleichheit verschiedener Teile des Gesichtsfeldes benutzt, wofür das Auge ungleich empfindlicher ist. Wegen der geringen Dicke der in die Brennebene des Okulars zu bringenden Doppelplatte bedarf die optische Apparatur keiner besonderen Korrektur; allerdings muß der Analysator hierbei als Okularaufsatz gebraucht werden. Zur Herstellung der Doppelplatte wird ein Stück der Randbahn des Cellophans schräg (45°) zu seinen Schwingungsrichtungen zerschnitten und werden die Hälften in gekreuzte Stellung gebracht, so daß gleichwertige Schwingungsrichtungen um 90° gegeneinander verwendet liegen (Fig. 1); die Fuge zwischen den beiden Hälften muß mit einem der Fäden des Fadenkreuzes im Okular zusammenfallen. Für die Brauchbarkeit des Cellophans wesentlich ist eine genügende Dicke (~0,04 bis 0,06 mm); innerhalb gewisser Grenzen kann allerdings durch Übereinanderlegen optisch übereinstimmender Blätter ein ähnlicher Effekt hervorgerufen werden.

[13]) Der Cellophan-Abt. von Kalle & Co., A.-G., Wiesbaden-Biebrich, ist der Verf. zu großem Dank verpflichtet, weil ihm zu den Versuchen verschiedentlich geeignete Cellophanbogen zur Verfügung gestellt wurden, er aber auch mit einem Teil der einschlägigen Literatur bekannt wurde. — Versuche mit Bernauer's Herapatitgläsern oder mit Gläsern, die einen geordneten Aufstrich von Chininjodid erhalten haben, sind noch nicht angestellt worden.

[14]) G. van Iterson, Chem. Weekbl. **30**, 2 (1933). — Vgl. auch: E. Valkó, Kolloidchemische Grundlagen der Textilveredlung (Berlin 1937), 53.

[15]) E. Schweitzer, Naturwiss. **21**, 784 (1933).

[16]) U. Ebbecke, Pflügers Arch. **240**, 458, 460 (1938).

[17]) A. L. Robinson, The Microscope **2**, 60 (1938).

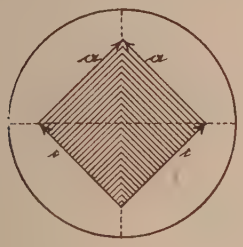


Fig. 1

Daß Ullrich[18]) beim Plasmolysieren mit $KNO_3 + Ca(NO_3)_2$, weniger mit Rohrzuckerlösungen den Doppelbrechungseffekt erhalten hat, steht in schöner Übereinstimmung mit eigenen Befunden an Zytoplasten, die mittels Unterdruckes zum Strömen gebracht werden[19]) und mag teilweise auf einer durch den osmotischen Wasserentzug bewirkten Viskositätszunahme beruhen. Um den von Ullrich beschriebenen Abkühlungseffekt auch bei der Strömungsapparatur zu bekommen, war eine passende Glasröhre mit größeren Zytoplasmamengen vor Anwendung des Unterdruckes in Eis gestellt worden. Nach den von Luyet[20]) verzeichneten Ergebnissen von H. Müller-Thurgau bzw. R. Chambers, R. Deschiens und P. Becquerel ist weder bei dem von Ullrich, noch bei dem von mir benutzten Objekt (Plasmodien einer unbestimmten Badhamia sp.) mit letaler Schädigung durch das Abkühlen zu rechnen. Solche Myxomyzetenplasmodien pflegen trotz der in ihnen enthaltenen Gerüststoffe als dem Protoplasma vergleichbare Massen angesehen zu werden. Im allgemeinen lassen sie sich vom Substrat nur dann vollkommen befreien, wenn sie sich an dessen Oberfläche zu größeren schleimigen Massen ansammeln, also kurz vor der Verwandlung in junge Fruchtkörper stehen. Wechselnde Mengen (2,5÷8 cm^3) eines solchen Plasmodiums wurden in die Glasröhre (1,1÷1,3 mm ⌀) aufgesogen, die dann in die früher beschriebene Strömungsapparatur eingeschaltet wurde.

Ohne die bisherigen Ergebnisse der noch nicht abgeschlossenen Versuche oder gar irgendwelche Folgerungen vorwegzunehmen, ist zu bemerken, daß wie bei den früher untersuchten Protoplasten[21]) auch an abgekühlten Plasmodien, solange sie unter Saugspannung strömen, zwischen den als „gekreuzte Nikols" gebrauchten zugerichteten Doppelplatten aus Cellophan anisotrop aufhellende Längsstreifen beobachtet werden. Es handelt sich also auch in den jetzt benutzten Fließröhren größeren Lumens nicht um die von van Iterson[22]) beschriebenen Querstreifen von Polarisationsfarben, die bei Rotation der Röhrchen in gesetzmäßigem Wechsel variieren, sondern um je nach der Dicke der Doppelplatte wechselnde, achsenparallel gerichtete Polarisationsstreifen verschiedener Ordnung. Höchstens scheinen diese im allgemeinen kontinuierlichen Streifen bisweilen in bestimmten, meßbaren Abständen unterbrochen oder abgeschwächt und ergeben so einen entfernt ähnlichen Gesamteindruck wie in Befunden van Iterson's[23]). Sowohl in den speziellen Vorbedingungen der Versuche, als auch in dem negativen Charakter der daher gleichfalls als lipo- oder myelotrope Doppelbrechung gedeuteten Erscheinung, welche damit mit der Strömungsdoppelbrechung des Stromaeiweißes von Erythrozyten[24]) am nächsten verwandt erscheint, stimmen die Befunde mit früheren[25]) gut überein, so daß sich die nähere Besprechung erübrigt. Im einzelnen mögen die Befunde später bei einer Diskussion der protoplasmatischen Ultrastruktur nach Ergebnissen aller einschlägigen Methoden (Dunkelfeldbeobachtung, Studium der Quellungs- und Kohäsionsverhältnisse, Röntgenographie und Polarisationsmikroskopie) bei ausgiebiger Heranziehung experimenteller Eingriffe behandelt werden. Es galt hier nur erst, für Abkühlungs- und solche Versuche, in denen die sonst gebräuchlichen Polarisationsvorrichtungen leicht beschädigt werden, ein neues Material im Cellophan und dessen zweckmäßige Verarbeitung zu Bravais'schen Doppelplatten zu beschreiben, die Eignung derselben aber nur mit den wenigen Hinweisen zu belegen. Eine theoretische Begründung der Eignung des Materials, d. h. eine Erklärung der Entstehung seiner optische Anisotropie bedingenden Struktur, ist aus der stofflichen Beschaffenheit und aus der Fabrikation wohl einleuchtend, kann in den Einzelheiten aber nur von einem Kolloidtechniker behandelt werden.

Zusammenfassung.

Berichtet wird über Bemühungen zum Austausch der in der Polarisationsmikroskopie ge-

[18]) Siehe Fußnote 10.
[19]) Pfeiffer, Verh. Dtsch. Zool. Ges. Bremen (1937), 109.
[20]) B. J. Luyet, Biodynamica **1**, No. 33, S. 21, 42 (1938).
[21]) Siehe Fußnote 12.
[22]) Siehe Fußnote 11.
[23]) Siehe Fußnote 11.
[24]) G. Boehm, Biochem. Z. **282**, 32 (1935). — W. J. Schmidt, loc. cit., S. 59, 117.
[25]) Siehe Fußnote 12.

bräuchlichen polarisierenden Nikols durch abkühlungsunempfindliche Polarisationsvorrichtungen aus doppelbrechend gefundenen Randbahnen genügend dicker Cellophanfolien. Geeignet zugeschnittene Stücke werden nach Art der Bravais'schen Doppelplatten in das Fadenkreuz-Okular gebracht, dem ein Aufsatzanalysator aufzusetzen ist.

In Bestätigung neuerer Befunde von H. Ullrich läßt sich dann mittels der von Pfeiffer früher schon benutzten Ansaugapparatur an den unter manometrisch kontrolliertem Unterdruck in Kapillaren eingesogenen Myxomyzetenplasmodien beim Abkühlen auf nahezu 0° eine Verstärkung des myelotropen Doppelbrechungseffekts undifferenzierten Zytoplasmas zeigen. Vielleicht darf darin eine Stütze für die Annahme A. Frey-Wyssling's vom Vorkommen von Eiweißkettenmolekülen auch in optisch sonst strukturlos erscheinendem Zytoplasma erblickt werden.

Zur Kenntnis der Oberflächenbildung bei der flüssig-flüssigen Entmischung.

Von W. W. Lepeschkin.
(Zur Zeit in Split, Ozeanographisches Institut.)

1. Theorien der Struktur der flüssigen Niederschläge.

Die Entstehung flüssiger Niederschläge bei der Entmischung molekularer und kolloider Lösungen anorganischer und organischer Substanzen wurde vielfach untersucht. Die betreffende einschlägige Literatur findet man z. B. in der Arbeit von Wo. Ostwald und R. Köhler[1]). Die Niederschläge bestehen bekanntlich sowohl aus der gelösten Substanz als auch aus dem Lösungsmittel und der Substanz, die die Niederschlagsbildung verursacht. Es findet also eine Verteilung aller im System vorhandenen Stoffe zwischen sich bildenden Phasen statt, wobei im Falle der molekularen Lösungen die sogenannte Phasenregel gültig ist. Es muß nach dieser Regel für jede Phase bei bestimmter Temperatur und Druck eine bestimmte Konzentration ihrer Komponenten geben, die der Konzentration derselben in anderen Phasen entspricht. Nach Wo. Ostwald und R. Köhler und Wo. Ostwald und E. Erbring[2]) ist diese Phasenregel auf die von ihnen untersuchten kolloiden Lösungen nicht anwendbar, weil in diesen Fällen eine Phase von gegebener Zusammensetzung bei gleicher Temperatur und gleichem Druck mit mehreren Phasen verschiedener Zusammensetzung im Gleichgewicht sein kann, je nach der Gesamtkonzentration des Kolloids. Sie schreiben diese Nichtübereinstimmung mit der Phasenregel dem verschiedenen Solvatationsgrade der Kolloidmizellen in den Lösungen verschiedener Zusammensetzung zu.

Unabhängig davon, ob die Phasenregel für ein System, das flüssig-flüssige Entmischung zeigt, gültig ist oder nicht, kann in Zusammenhang mit dieser Entmischung noch eine Frage gestellt werden. Durch welche von den Substanzen, die die entstehenden Phasen zusammensetzen, wird die gemeinsame Oberfläche dieser Phasen gebildet? Wenn z. B. im Falle der Entmischung einer alkoholischen Ätherlösung durch Wasser diese Frage sofort beantwortet werden kann, so ist sie in manchen Fällen bei weitem nicht so leicht zu beantworten. In jedem Falle müssen aber die Moleküle der die Phasenoberfläche bildenden Substanz offenbar eine so starke gegenseitige Anziehung ausüben, daß sie (oder die durch sie gebildeten Mizellen) an ihrer Bewegung in der Richtung der anderen Phase, d. h. an ihrer Diffusionsbewegung, gehindert werden.

H. G. Bungenberg de Jong[3]) und Mitarbeiter beschrieben mehrere Arten der flüssig-flüssigen Entmischung kolloider Lösungen organischer Substanzen, wobei H. G. Bungenberg de Jong die entstehenden flüssigen Niederschläge als abgesetzte Kolloidteilchen betrachtete, deren Wasserhüllen miteinander zusammengeflossen sind, so daß sie ein Dispersionsmittel bilden, in dem feste Kolloidteilchen suspendiert sind. Da die letzteren in dem ersteren stark zusammengedrängt sind und an einen Bienenschwarm erinnern, so bezeichnete H. G. Bungenberg de

[1]) Wo. Ostwald und R. Köhler, Kolloid-Z. **43**, 131 (1927).
[2]) Wo. Ostwald und E. Erbring, Kolloid-Beih. **31**, 291 (1930).
[3]) Vgl. die zusammenstellenden Referate von H. G. Bungenberg de Jong in Protoplasma **15**, 110 (1932).

Jong die flüssigen Kolloidniederschläge in diesem Falle als Koazervate. Die Kolloidteilchen im Koazervat üben also keine molekulare Anziehung aufeinander aus und werden nur durch die zusammengeflossenen Wasserhüllen nebeneinander gehalten. Die Oberfläche der Phase soll also durch Hüllenwasser gebildet werden.

Es ist jedoch zweifelhaft, ob die von H. G. Bungenberg de Jong und Mitarbeiter beschriebenen flüssigen Niederschläge die eben erwähnte Struktur haben können. Erstens enthalten die Niederschläge zuviel Wasser, wie es z. B. aus einer sehr ausgiebigen Vakuolisation, die in denselben unter verschiedenen Bedingungen beobachtet wird, zu ersehen ist (vgl. seine Mikrophotographie des Koazervates aus Gelatine und Resorzin, loc. cit.). Das Volumen des bei der Vakuolisation ausgeschiedenen Wassers ist oft einige Male größer als das des zurückbleibenden flüssigen Teils des Koazervats. Es ist kaum möglich, daß eine so große Wassermenge ausschließlich aus den Wasserhüllen stammt. Anderseits ist es unverständlich, wie die zusammengeflossenen Hydratationshüllen eine scharfe Oberfläche mit der umgebenden wässerigen Lösung bilden können. Das Hüllenwasser wird ja durch elektrostatische Kräfte an der Teilchenoberfläche zurückgehalten, so daß die Anziehung zwischen den Teilchen und den Wassermolekülen mit der Entfernung von der Teilchenoberfläche nur allmählich ausklingt. Das Hüllenwasser geht also ganz allmählich in das umgebende Wasser über, ohne sich von demselben scharf zu begrenzen. Außerdem mußten die genannten Forscher, um einige ihrer Beobachtungen an flüssigen Niederschlägen zu erklären, eine Wasserdiffusion in Niederschlagströpfchen annehmen. Der Begriff der Diffusion setzt aber voraus, daß die diffundierende Substanz, d. h. Wasser, in der anderen Substanz, d. h. in der Substanz des Tröpfchens, gelöst ist, was der von H. G. Bungenberg de Jong angenommenen Struktur der Niederschläge widersprechen würde.

Die angeführten Gründe veranlaßten W. W. Lepeschkin[4]) darauf hinzuweisen, daß die Eigenschaften der flüssigen Niederschläge besser erklärt werden können, wenn angenommen wird, daß sie zusammengeflossene flüssige Kolloidteilchen sind. Die Teilchen der hydrophilen Kolloide sind ja nicht nur durch Wasserhüllen umgeben, sondern enthalten auch Wasser in ihrem Inneren (Intramizellarwasser) und können deshalb auch nach einer weitgehenden Entfernung ihrer Wasserhüllen, wie es vermutlich in den Versuchen von H. G. Bungenberg de Jong stattfand, flüssig bleiben. Die Hauptvalenzketten der organischen Mizellen oder Makromoleküle müssen, falls sie zusammengerollt sind, in ihren Maschen Wassermoleküle enthalten, weil sie hydrophile Atomgruppen auch in ihrem Inneren haben. Durch ihre Bewegungen setzen die Wassermoleküle auch die Hauptvalenzketten der Kolloidteilchen in Bewegung, so daß sie den Charakter einer Flüssigkeit annehmen. Bei der Bildung der flüssigen Niederschläge werden die Wasserhüllen der Teilchen vermutlich in dem Grade reduziert, daß die Teilchen sich durch molekulare Kräfte anziehen, zusammenfließen und eine scharfe Grenze gegen die umgebende wässerige Lösung bilden, trotzdem zwischen ihnen noch Wassermoleküle zurückbleiben. Nach dem Zusammenfließen der Kolloidteilchen zu einer einheitlichen Flüssigkeit könnte also Wasser gewissermaßen in der Substanz derselben als molekular gelöst betrachtet werden. W. W. Lepeschkin schien deshalb der Name Koazervat, der aus dem Vergleich der Struktur der Niederschlagströpfchen mit einem Bienenschwarm entstand, nicht passend zu sein. Wenn es sich überhaupt um einen neuen Namen handelt, so sollen nach W. W. Lepeschkin die flüssigen Niederschläge als Fluoide bezeichnet werden.

Unabhängig von W. W. Lepeschkin gelangte H. G. Bungenberg de Jong[5]) in einer seiner letzten Arbeiten zu einer ähnlichen Ansicht über die Struktur der flüssigen Niederschläge bei der Entmischung der Kolloidlösungen, indem er diese Niederschläge als Mizellarflüssigkeiten betrachtete und ihre Bildung mit der Kondensation eines Dampfes verglich. Wir betrachten jetzt die Entstehung der Oberfläche bei der flüssig-flüssigen Entmischung molekularer Lösungen fester Substanzen an einem Beispiele.

2. Flüssig-flüssige Entmischung im System $(NH_4)_2SO_4$—Wasser—Äthylalkohol.

Setzen wir einer Lösung von Ammoniumsulfat allmählich Äthylalkohol zu, so entsteht zunächst eine Trübung und das Gemisch teilt sich dann in zwei flüssige Phasen, die übereinander geschichtet sind[6]). Bestimmen wir nun die Konzentration des Salzes und Alkohols im Gemisch, die eben ausreicht, um die Trennung der Phasen

[4]) W. W. Lepeschkin, Zell-Nekrobiose und Protoplasma-Tod. Protoplasma-Monographien **12**, 41 (Berlin 1937).

[5]) H. G. Bungenberg de Jong, Kolloid-Z. **80**, 221 1937).

[6]) Diese Entmischung wurde von W. W. Lepeschkin (Ber. Dtsch. bot. Ges. **28**, 383, 1910) beschrieben.

hervorzurufen, so finden wir die folgenden Konzentrationen ausgedrückt in Prozenten, d. h. in g in 100 g Lösung.

$(NH_4)_2SO_4$	16,7	24,7	8,6	12,9	20,1	31,0
Alkohol	29,8	19,5	43	36,7	24	9,7

Wenn wir jetzt die erhaltenen Zahlen für ein Dreieckdiagramm benutzen, indem wir die Konzentration des Salzes in Prozenten der Konzentration seiner bei 20° C gesättigten Lösung (43,28 Proz.) ausdrücken, so erhalten wir die Entmischungskurve, wie sie in Fig. 1 gezeichnet ist.

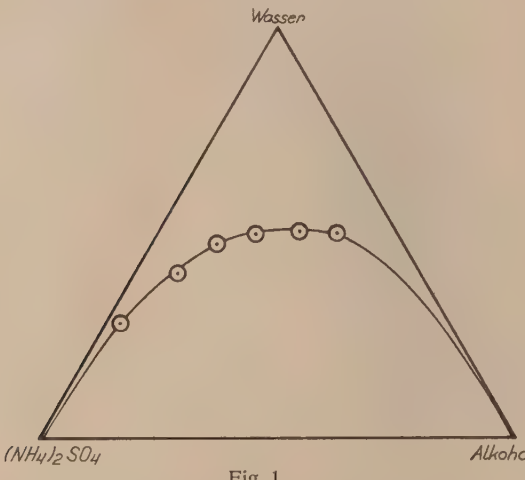


Fig. 1

Diese Kurve ist nicht geschlossen und ihr Maximum ist etwas nach der Alkoholseite verschoben. Wie in allen ähnlichen Systemen, die flüssig-flüssige Entmischung zeigen, ist der Übergang vom unteren Teil des Dreiecks durch die Kurve in den oberen Teil des Diagramms ziemlich scharf, d. h. ein kleiner Zusatz von Wasser zum eben entmischten System bewirkt eine sofortige gegenseitige Auflösung der Phasen zum homogenen System. Umgekehrt ruft schon ein kleiner Zusatz von Alkohol zu diesem eine Entmischung hervor. Diese große Empfindlichkeit der Oberflächenbildung gegen kleine Unterschiede in Alkoholkonzentration wird durch den folgenden Versuch demonstriert.

Gleiche Volumina der Lösungen, von welchen die eine aus 4,37 g $(NH_4)_2SO_4$, 8,34 g H_2O und 1,36 g Alkohol und die andere aus 3,2 g $(NH_4)_2SO_4$, 23,6 g H_2O und 22,4 g Alkohol bestand, wurden miteinander gemischt, wobei sofort eine zweiphasige Entmischung eintrat. Das Gewicht des Gemisches war 14,06 g. Nun wurde 1,15 g Wasser zugesetzt. Die Oberfläche verschwand und das Gemisch wurde homogen. Nach dem Zusatz von 0,1 g Alkohol wurden in der Flüssigkeit Schlieren beobachtet und nach dem Zusatz von mehr als 0,1 g Alkohol trat die Entmischung der Phasen wieder auf. Ein Zusatz von 0,4 g Wasser verursachte ihre gegenseitige Auflösung wieder. Nach dem neuen Zusatz von nur 0,02 g Alkohol erschienen die Schlieren und nach dem weiteren Zusatz von 0,02 g Alkohol teilte sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, die nach dem Zusatz von nur 0,17 g Wasser verschwanden. Da das Gemisch ungefähr 4 g Alkohol enthielt, so führte also schon die Vergrößerung des Gesamtgehalts des Alkohols um 0,5 Proz. seiner Größe zur Entmischung der Phasen, die wieder verschwanden, wenn dieser Gehalt sich um ungefähr 1 Proz. seiner Größe verminderte. Wie könnten wir diese merkwürdige Empfindlichkeit der Oberflächenbildung gegen die Alkoholkonzentration erklären? Um diese Frage zu beantworten, wenden wir uns zuerst an die Zusammensetzung der Phasen.

Der Gehalt des Ammoniumsulfats wurde durch Verdampfung der Flüssigkeit bestimmt. Zur Bestimmung des Alkoholgehalts wurde die betreffende Phase abdestilliert und die Konzentration des Alkohols im Destillat nach dem spezifischen Gewicht bestimmt.

40 ccm einer 39,5proz. Lösung von $(NH_4)_2SO_4$ wurden mit 40 ccm destillierten Wassers und 50 ccm 96 proz. Alkohol vermischt, wobei eine zweiphasige Entmischung eintrat. Nach 24 Stunden wurden die Flüssigkeitsschichten mit Hilfe eines Scheidetrichters abgetrennt und analysiert. In der unteren Phase wurden 30,6 Proz. (Gewichtsprozent) $(NH_4)_2SO_4$ und 11 Proz. Alkohol gefunden. Die obere Phase enthielt 6,2 Proz. $(NH_4)_2SO_4$ und 44,8 Proz. Alkohol. Welche Substanzen bilden die Oberfläche in diesen Phasen?

Da Wassermoleküle durch Alkohol- und Ammoniumsulfatmoleküle in Lösungen elektrostatisch angezogen werden und da Wasser in beiden Phasen im Überschuß vorhanden ist, so ist unmöglich anzunehmen, daß die Wassermoleküle eine scharfe Oberfläche der Phasen bilden können. Da Ammoniumsulfat ohne Wasser kristallisiert, so könnten wir auch nicht an die Existenz chemischer Komplexe dieses Salzes mit Wasser in den Phasen denken. In seiner oben zitierten Arbeit nahm der Verfasser an, daß die untere Phase eine Lösung von Wasser in einem Kryohydrat von $(NH_4)_2SO_4$ darstellt. Nun sind aber Kryohydrate bekanntlich keine chemischen Verbindungen der Salze mit Wasser. Auch ist es unmöglich anzunehmen, daß die obere Phase gänzlich aus einem chemischen Komplex von Alkohol und Wasser besteht und daß dieser

Komplex ihre Grenzfläche zur zweiten Phase bildet. Der Alkoholgehalt dieser Phase ist aber so groß, daß unter Heranziehung der Oberflächenaktivität die Alkoholmoleküle allein die Grenzfläche besetzen könnten. 1 ccm der oberen Phase enthielt 0,42 g oder 0,42 : 0,789 = 0,53 ccm Alkohol, so daß der größte Teil der Phasenoberfläche ($53^{2}/_{3}$ = 65 Proz.) durch Alkoholmoleküle eingenommen war. Schon der Abstand dieser Moleküle voneinander ist offenbar so gering, daß ihre gegenseitige molekulare Anziehung wirksam werden kann und daß sie die Grenzfläche der Phase bilden können, trotzdem zwischen ihnen noch Wassermoleküle und wenige Salzmoleküle vorhanden sind.

Was nun die untere Phase anbelangt, so ist sie schon deshalb mit der oberen Phase nicht mischbar, weil diese letztere durch die angenommene Alkoholoberfläche von ihr getrennt ist. Freilich enthält die untere Phase sehr viel Ammoniumsulfat. Dieses Salz könnte aber die flüssige Oberfläche schon deshalb nicht bilden, weil es beim Eintritt in die angenommene Alkoholgrenzschicht sofort kristallisieren würde. Wird z. B. zu einer konzentrierten Lösung von Ammoniumsulfat Alkohol zugesetzt, so fällt das Salz in kristallinischer Form aus, zugleich bildet aber der Alkohol die obere Phase.

Wir kommen also zu dem Schlusse, daß in unserem Falle die Grenzfläche zwischen den Phasen durch Alkoholmoleküle gebildet wird. Nun zeigt aber die Analyse, daß unabhängig von der Gesamtkonzentration von Alkohol im System $(NH_4)_2SO_4$—Wasser—Alkohol die obere Phase nach der Entmischung immer so viel Alkohol enthält, daß die Bedingungen für das Auftreten einer solchen Alkohol-Grenzschicht stets gegeben sind. Die obere Phase kann deshalb stets als eine Lösung von Wasser und Salz in Alkohol (oder auch in seinem chemischen Komplex mit Wasser, wenn ein solcher in Alkohollösungen vorhanden ist) und die Entmischung selbst als eine Aussalzung des Alkohols betrachtet werden.

Diese Auffassung der Entmischung als eine Ausscheidung des Alkohols macht auch die oben erwähnte Abhängigkeit der Oberflächenbildung von geringen Änderungen der Alkoholkonzentration verständlich, wenn wir uns daran erinnern, daß im Gegensatz zur elektrostatischen Anziehung die molekulare Anziehung mit der Entfernung von der Molekülоberfläche fast plötzlich aufhört. Wird also Wasser zu den entmischten Phasen zugesetzt, so vergrößert sich der Abstand der Alkoholmoleküle und ihre molekulare Anziehung hört auf, so daß die Oberfläche verschwindet. Wird Alkohol wieder zugesetzt, so vermindert sich dieser Abstand und die Oberfläche wird hergestellt.

3. Flüssig-flüssige Entmischung in Kolloidlösungen.

Wo. Ostwald und R. Köhler, die die flüssig-flüssige Entmischung der Gelatinelösungen durch Sulfosalizylsäure eingehend untersuchten, fanden, daß die untere Phase in diesem Falle immer eine große Gelatinemenge (10,4 bis 22,6 Proz.) und auch Sulfosalizylsäure (4 bis 15 Proz.) enthält. Die obere Phase enthält aber immer eine kleinere Gelatinemenge und eine ungefähr gleiche Säuremenge. Nach H. G. Bungenberg de Jong (loc. cit.) soll auch bei der Entmischung im System: isoelektrische Gelatine-Resorzin in der oberen Phase (Gleichgewichtssol) immer eine kleinere Gelatinekonzentration sein. Aus dem in Abschnitt 2 besprochenen Grunde könnten wir nicht denken, daß in diesen Systemen Sulfosalizylsäure bzw. Resorzin oder Wasser die Oberfläche zwischen den Phasen bilden. Es bleibt also nur Gelatine, die diese Oberfläche bilden könnte. Bestände sie aus festen Mizellen, so könnten diese keine flüssige Oberfläche bilden, außerdem würden sie nur höchstens $0{,}22^{2}/_{3} = 0{,}35$ dieser Oberfläche einnehmen. Die einzige Möglichkeit, die Oberflächenbildung durch die molekulare Anziehung der Gelatinemizellen zu erklären, liegt also in der Annahme, daß diese Mizellen ein viel größeres Volumen haben, d. h. daß sie eine große Wassermenge in ihrem Inneren enthalten und flüssig sind. Die große Viskosität der Gelatinelösungen spricht gerade für dieses große Volumen der Gelatinemizellen. Sulfosalizylsäure oder Resorzin wirken als Desolvatoren. Sie reduzieren das Hüllenwasser der Gelatinemizellen offenbar in dem Grade, daß sie in ihrer Brown'schen Bewegung aneinander stoßen und in die Sphäre ihrer gegenseitigen molekularen Anziehung gelangen können, so daß sie schließlich eine einheitliche mizellare Flüssigkeit bilden. Aus der Analogie mit der Bildung der Alkoholoberfläche bei der Entmischung des Systems $(NH_4)_2SO_4$—Wasser—Alkohol könnten wir schließen, daß die Gelatinemizellen in ihrem Inneren Wasser enthalten, dessen Volumen 2,4 bis 5,2mal so groß ist als das Volumen der wasserlosen Mizellen selbst

$$\left[\left(\frac{0{,}65}{0{,}1^{2}/_{3}}\right)^{3/2} = 3^{3}/_{3} = 5{,}2;\ \left(\frac{0{,}65}{0{,}22^{2}/_{3}}\right)^{3/2} = 1{,}8^{3}/_{3} = 2{,}4\right].$$

Nach derselben Analogie könnten wir die untere Phase bei der flüssig-flüssigen Entmischung der

Gelatinelösungen als eine molekulare Lösung des Wassers und Desolvators in der flüssigen Gelatine betrachten.

Als ein weiteres Beispiel betrachten wir die flüssig-flüssige Entmischung des Systems Albumose—Wasser—$(NH_4)_2SO_4$, die von Lepeschkin (loc. cit. 1910) beschrieben wurde. Die Mizellen (oder Makromoleküle) der Albumose sind viel weniger hydratisiert als Gelatinemizellen, was durch eine verhältnismäßig kleine Viskosität sogar konzentrierter Albumoselösungen (z. B. 20 Proz.) angezeigt wird. Infolgedessen ruft Ammoniumsulfat nur in 20 proz., aber nicht in 10 proz. Albumoselösungen eine flüssig-flüssige Entmischung hervor. Aus 10 proz. Lösung wird Albumose in fester Form ausgeschieden. Anderseits wird Wasser durch Albumose nicht schwächer als durch Gelatine zurückgehalten, weil nur sehr konzentrierte Lösungen von $(NH_4)_2SO_4$ (z. B. 39 Proz.) eine Entmischung hervorrufen. Die beste flüssig-flüssige Entmischung gelingt mit 20 Proz. Albumose und gesättigten Lösungen von $(NH_4)_2SO_4$. Die sich ausscheidenden Tröpfchen fließen zu einer sehr viskösen und klebrigen Flüssigkeit zusammen. Die Konzentration der Albumose in dieser Flüssigkeit ist sehr hoch, so daß die Albumoseteilchen sicher den größten Teil der Phasenoberfläche einnehmen, und indem sie sich molekular anziehen, die Flüssigkeit bilden, in der Wasser molekular gelöst ist. In der Tat, wird Wasser zu einem mikroskopischen Präparat der Albumosetröpfchen zugesetzt, so entsteht zunächst eine übersättigte Lösung des Wassers in der Albumose; das überschüssige Wasser scheidet sich aber rasch in Form zahlreicher Vakuolen in den Tröpfchen aus. Der weitere Wasserzusatz führt zum Verschwinden der Vakuolen und zur Auflösung der Tröpfchen, weil die Teilchen genügend dicke Wasserhüllen erhalten und auseinandergehen. Dieses Beispiel zeigt, wie die anderen, daß bei der flüssig-flüssigen Entmischung entweder molekulare oder mizellare Flüssigkeiten gebildet werden.

Zusammenfassung.

Bei der flüssig-flüssigen Entmischung von molekularen wässerigen Lösungen wird die Grenzschicht einer der Phasen (gewöhnlich der oberen Phase) durch Moleküle der in Wasser gelösten Flüssigkeit gebildet, die so nahe aneinander gedrängt werden, daß sie durch ihre gegenseitige molekulare Anziehung zusammengehalten werden. Im System $(NH_4)_2SO_4$—Wasser—Äthylalkohol wird die Grenzschicht der oberen Phase zur unteren bei der flüssig-flüssigen Entmischung durch Alkoholmoleküle gebildet, so daß diese Entmischung als eine Aussalzung des Alkohols aufzufassen ist. Im Anfang der Alkoholausscheidung wird in der Flüssigkeit Schlierenbildung beobachtet (kolloide Dimensionen der Alkoholtröpfchen).

Bei der flüssig-flüssigen Entmischung der Kolloidlösungen (Gelatine, Albumose) wird die Grenzschicht einer der Phasen (gewöhnlich der unteren Phase) durch die Mizellen oder Makromoleküle des Kolloids gebildet, die ähnlich, wie die Moleküle bei der Entmischung der molekularen Lösungen, aneinander gedrängt und durch ihre molekulare Anziehung zusammengehalten werden. Da diese Mizellen eine große Menge des Intramizellarwassers enthalten und aus lose zusammengerollten Hauptvalenzketten zusammengesetzt sind, so haben sie einen flüssigen Aggregatzustand. Die von ihnen gebildete Phase kann also als eine mizellare Flüssigkeit aufgefaßt werden, in der Wasser molekular gelöst ist.

Da die molekulare Anziehung bei der Entfernung von der Molekülоberfläche fast plötzlich aufhört, so genügt bei einer gewissen Konzentration von Alkohol im System $(NH_4)_2SO_4$—Wasser—Alkohol eine Verminderung seiner Konzentration um 0,01 ihrer Größe, um die gegenseitige Auflösung der entmischten Phasen zu bewirken, während die Vergrößerung dieser Konzentration um 0,005 ihrer Größe die Entmischung von neuem hervorruft.

Beitrag zur Frage der Entstehung der Pektin-Zucker-Gelees.

Von A. Herzer (Bad Schwartau). (Eingegangen am 29. Juli 1938.)

Zur Herstellung eines Pektin-Zucker-Gelees sind Pektin, Zucker, Wasser und Säure erforderlich. Die Mindest- und Höchstmengen dieser Faktoren, die zur Herstellung eines guten Gelees benötigt werden, sind ebenso wie die Beziehungen der Faktoren zueinander und die vorteilhafteste Art der Geleekochung unzählige Male beschrieben worden, so daß sich ein Eingehen hierauf erübrigt.

Die Frage, ob es sich bei der Geleebildung um physikalische oder chemische Vorgänge handelt, ist verschieden beantwortet worden, wobei allerdings die Meinung unserer bedeutendsten Pektin-

forscher wie Ehrlich[1]) und Ripa[2]) dahin geht, daß sich hierbei vorwiegend physikalische Vorgänge abwickeln. Neuerdings ist jedoch auch die andere Ansicht durch Schneider[3]) wieder zum Ausdruck gebracht worden, der behauptet: „Man glaubte bisher, daß die Pektinstoffe bei der Geleebildung sich nicht verändern. Dies ist ein Irrtum. Der erste Schritt für die Geleebildung ist eine chemische Reaktion. Der Anstoß zur Geleebildung beruht nämlich auf einer Abspaltung von Methoxylgruppen und damit auf einer Freilegung von Karboxylgruppen."

Es ist also noch nicht endgültig entschieden und bewiesen, in welcher Form die Komponenten des Gelees bei der Geleebildung in Wechselwirkung treten, sagt ja auch z. B. Ehrlich an der betreffenden Stelle der oben erwähnten Arbeit: „Der Vorgang der Geleebildung ist nun offenbar so zu erklären, daß bei der steigenden Konzentration der Zuckermasse der eingedickte Zuckersirup dem Pektin bzw. den Methylestern der Gel—Pektolsäure das zur Lösung nötige Wasser entzieht, so daß aus der in der Hitze stark übersättigten Lösung beim Abkühlen ähnlich einer langsamen Kristallisation schließlich eine Ausscheidung der Pektinsubstanz erfolgt."

Wie auch immer die Ansicht über die Art der Bildung des Pektin—Zucker-Gelees beschaffen sein mag, eins ist immer wieder klar und deutlich zum Ausdruck gebracht worden, daß das Vorhandensein von Pektin, Zucker und Säure neben Wasser Voraussetzung für die Bildung eines Pektin—Zucker-Gelees ist.

Von besonderer Bedeutung ist das Vorhandensein von Säure bei der Geleebildung. Ihre Einwirkung kann hierbei eine zweifache sein. Einmal auf das Pektin, zum anderen auf den Zucker. Was die durch die Verkochung mit Säure möglichen Veränderungen des Pektins anbelangt, so hat man in vielen Versuchen die Schädlichkeit von langer Kochdauer und steigendem Säuregehalt erkannt und festgelegt. In der Praxis hat dies seinen Niederschlag in der Forderung gefunden, das Pektin kurz vor Fertigstellung der Marmeladen oder ähnlicher Erzeugnisse zuzusetzen und nur kurz mitzukochen. Der schädliche Einfluß der Säure auf das Pektin ist somit offenbar. Anders steht es mit der Einwirkung der Säure auf den Zucker. Die nicht nur mögliche, sondern auch tatsächlich in erheblichem Maße eintretende Inversion ist hinsichtlich ihres Einflusses auf die Geleebildung — wie weiter unten ersichtlich — noch nicht untersucht worden bzw. eine Klärung dieser Frage noch nicht erfolgt. Dieses ist in Nachfolgendem untersucht worden.

Neben der allgemein angeführten Wendung, daß der Säurezusatz „zur Einstellung auf ein für das Gelieren günstiges p_H-Optimum von ca. 2,9 bis 3,1" erforderlich ist, galt es festzustellen, welche Beobachtungen über die Möglichkeit, daß Invertzucker bei der Geleebildung maßgeblich beteiligt sein müßte, vorlagen.

Ehrlich[4]) äußert sich hierzu wie folgt: „Durch Vermischen der beiden Komponenten Zucker und Pektin und ihre Verkochung in wässerigen Lösungen zu den günstigen Konzentrationen ist aber allein keine Geleebildung zu erzielen, wenn die Masse schließlich nur neutrale, schwach saure oder gar alkalische Reaktion besitzt. Ein echtes Gelee kommt erst dadurch zustande, daß in dem fertigen Endprodukt außer bestimmten Quantitäten Zucker, geeigneter Pektinsubstanz und Wasser auch noch eine gewisse Säuremenge vorhanden sein muß, deren Optimum bei einer Wasserstoffionenkonzentration von etwa $p_H = 3{,}0$ liegt." [5]) „Zum Zustandekommen eines Gelees ist im übrigen die Erhitzung der Komponenten Zucker, Pektin, Säure und Wasser nicht unbedingt notwendig. Man kann auch durch mehrstündiges Rühren von Zucker mit pektinreichen Obstsäften oder mit Pektinlösungen unter Säurezusatz in der Kälte bei richtiger Einstellung der Konzentrationsverhältnisse Sirupe erhalten, die bei längerem Stehen in feste Geleemassen übergehen. Die Wärme ist nur erforderlich, um den Zucker und auch das Pektin schneller in Lösung zu bringen und möglichst bald eine homogene Mischung zu erzielen, aus der dann beim Erkalten die Gallerte sich bildet. Bei der heißen Geleebereitung wird je nach der Dauer des Erhitzens und je nach der Säurekonzentration der Mischung der angewandte Rohrzucker mehr oder minder weitgehend zu Invertzucker hydrolysiert. Inwieweit seine Entstehung auf die Geleebildung von Einfluß ist, erscheint noch nicht genügend geklärt. Die Tatsache, daß in der Kälte auch mit nicht invertiertem Rohrzucker bei sonst gleichbleibenden Konzentrationen ebenso gute Gelees erzielt werden, spricht jedenfalls nicht dafür, daß gerade der Invertzucker für das Zustandekommen eines Gelees von wesentlicher Bedeutung sein kann."

[1]) Ehrlich, Pektin. In Abderhalden, Handbuch der biolog. Arbeitsmethoden, Abt. 1, Teil 11, Heft 7, S. 1680 (1936).

[2]) Ripa, Die Pektinstoffe (Braunschweig 1937), 329ff.

[3]) Schneider, Über die Geleebildung der Pektinstoffe. Angewandte Chemie **51**, 13, 186 (1938).

[4]) Ehrlich, Pektin. In Abderhalden, S. 1672.

[5]) Ehrlich, Pektin. In Abderhalden, S. 1673.

Diese Folgerung soll und kann nicht zwingend sein, deuten ja gerade die praktisch mehrere Tage notwendige Standzeit für die Erzielung eines Gelees beim Mischvorgang in der Kälte darauf hin, daß erst hydrolytische Vorgänge am Zucker oder Pektin stattgefunden haben müssen.

Zu den nachfolgenden Versuchen ist folgendes zu bemerken:

1. Das fertige Gelee hat stets die Zusammensetzung: 60 g Zucker
25 g Wasser
15 g Pektinextrakt

2. Als Pektinextrakt wurde handelsübliche Ware mit ca. 10 Proz. Trockensubstanz und ca. 3 Proz. Pektin verwendet. In jeweils einer Versuchsreihe immer derselbe Extrakt. Die Säureverhältnisse sind jeweils beim Versuch vermerkt.

3. Die Feststellung der Geleefestigkeit wurde im Pektinometer nach Luers vorgenommen und als für die Zerreißung notwendiges Grammgewicht angegeben. Die Standzeit zur Ausbildung des Gelees ist jeweils beim Versuch angegeben.

Um zuerst den Einfluß des Invertzuckers auf die Bildung des Pektin—Zucker-Gelees zu untersuchen, wurde wie folgt verfahren bzw. folgende Invertzuckerlösung hergestellt:

500 g Saccharose wurden in 1000 ccm Wasser unter Zusatz von 10 g Invertin Merck gelöst und bis zur Umsetzung des gesamten Zuckers zu Invertzucker stehen gelassen, die dann erreicht war, wenn 20 ccm dieser Lösung auf 100 ccm aufgefüllt, im Zuckerpolarimeter —12,4° polarisierten.

1. Versuch.

Es wurden mit säurearmem Pektin, das nur 0,7 Proz. Säure als Milchsäure berechnet enthielt, auf kaltem Wege folgende 4 Gelees angesetzt:

1. 60 g Saccharose
   25 g Wasser
   15 g Pektinextrakt.
2. Wie 1. mit Zusatz von 2 ccm Invertin.
3. 120 ccm Invertzuckerlösung auf 85 g eingekocht und abgekühlt, entsprechend 60 g Saccharose als Invertzucker und 25 g Wasser, 15 g Pektinextrakt.
4. Wie 3., mit Zusatz von 2 ccm Invertin.

Das Ergebnis der Geleebildung war folgendes:

Versuch	1	2	3	4
Nach 2 Stdn.	flüssig	schwach	fest	fest
Nach 24 Stdn.	flüssig	fest	fest	fest
Nach 48 Stdn.	ganz schwach	fest	fest	fest

Alle 4 Proben waren gleich im Zucker-, Pektin-, Säure- und Wassergehalt. Sie unterschieden sich nur in der Art des vorhandenen Zuckers, der bei 3 und 4 von Anfang an in seiner Gesamtheit als Invertzucker vorlag, bei 2 sich schnell und bei 1 hingegen sich nur sehr langsam bilden konnte.

Der nächste Versuch diente dazu, den für eine beste Gelierung erforderlichen Invertzuckergehalt festzustellen. Hierbei wurde wie folgt verfahren:

Die enzymatisch hergestellte Invertzuckerlösung wurde erhitzt und nach Bedarf konzentriert, auf 20 Grad abgekühlt, die zur jeweiligen Konzentration erforderliche Saccharose hinzugewogen, in der Hitze gelöst, abgekühlt, säurearmes Pektin von 0,7 Proz. Milchsäure glatt untergerührt und die Festigkeit des Gelees nach genau 24stündigem Stehen bei 20 Grad im Pektinometer nach Lüers gemessen.

Das Ergebnis war das folgende:

2. Versuch.

Gesamtsaccharose g	Invertierte Saccharose	Inversionsprozente	Zugkraft
60,0	0	0	12
60,0	10,0	16,7	36
60,0	20,0	33,3	85
60,0	30,0	50,0	320
60,0	40,0	66,6	365
60,0	50,0	83,3	475
60,0	60,0	100	515

Hieraus ist ersichtlich, daß das Pektin im Zucker—Pektin-Gelee seine Gelierfähigkeit unter sonst gleichen Umständen um so besser entfalten kann, je mehr Zucker als Invertzucker umgewandelt vorliegt.

Zum Vergleich hierzu wurde mit demselben Pektin, wie beim 2. Versuch angewendet, ein Gelee zur Zugkraftbestimmung in der sonst üblichen Weise hergestellt. Das heißt, von einer Mischung von 60 g Saccharose, 45 g Wasser und 15 g Pektinextrakt wurden im Paraffinbade innerhalb von 10 Min. 19 g Wasser abdestilliert, mit 0,3 ccm 80proz. Milchsäure versetzt und bei 15° 1 Stunde im Pektinometer gekühlt und dann zerrissen.

Hierbei ergaben sich folgende Werte:

3. Versuch.

Lösung 1:10: Spez. Gew. 15/15 1,0250
Lösung 1:10: Polaris. vor Inversion +3,81°

Lösung 1:10:	Polaris. nach Inversion	—2,42°
	Extrakt	64,6 Proz.
	Saccharose	60,0 Proz.
	Inversionsprozente	36,6
	p_H-Wert	2,90
	Zugkraft	311

Der Versuch 2 wurde nachgeprüft an einem anderen Pektinextrakt mit dem gleichen Säuregehalt wie beim Versuch 2. Jedoch wurde hier die Zugkraft nach genau 6stündigem Stehen ermittelt. Das Ergebnis war entsprechend, und zwar wie folgt:

4. Versuch.

Gesamtsaccharose g	Invertierte Saccharose	Inversionsprozente	Zugkraft
60,0	0	0	12
60,0	10,0	16,6	13
60,0	20,0	33,3	46
60,0	30,0	50,0	84
60,0	40,0	66,6	192
60,0	50,0	83,3	284
60,0	60,0	100	327

Bei den vorstehenden Versuchen 1—4 wurde immer schwach saures Pektin verwendet. Nur bei solchem ließ sich der Einfluß der Saccharoseinversion demonstrieren. Bei vollkommen neutralem oder gar alkalischem Pektin tritt keine Geleebildung auf, wie der nachstehende 5. Versuch zeigt und bei stärker saurem Pektin von etwa p_H des Gelees = 3,0, d. h. einem Säuregehalt des Pektins von ca. 2 Proz., werden die durch die Saccharoseinversion bedingten Wirkungen durch die sofort auftretende Geleebildung überdeckt (Versuch 6).

5. Versuch.

60 g Saccharose als Invertzucker wie üblich zum Gelieren mit Pektin verrührt, mit nachfolgenden Zusätzen versehen und 6 Stunden stehen gelassen.

1. Ohne Zusatz,
2. mit Natronlauge neutralisiert,
3. mit der doppelten Menge Natronlauge wie bei 2. alkalisch gemacht,
4. mit $CaCl_2$ versetzt.

Versuch	1	2	3	4
Zugkraft	280	11	11	11 (11 = flüssig)

6. Versuch.

Es wurde ein Gelee auf kaltem Wege hergestellt, das Gelierungsoptimum $p_H = 3,0$ eingehalten und nach $^1/_2$stündigem Stehen die Zugkraft und der Invertzuckergehalt ermittelt.

Lösung 1:10:	Spez. Gewicht 15/15	1,0242
Lösung 1:10:	Polaris. vor Inversion	+7,85
Lösung 1:10:	Polaris. nach Inversion	—2,63
	Extrakt	62,5 Proz.
	Invertzucker	0,01 Proz.
	Zugkraft	325

Aus den vorstehenden Ausführungen ergibt sich die bemerkenswerte Tatsache, daß die Pektin—Zucker-Bildung auf 2 grundverschiedene Arten vor sich gehen kann. Sie findet statt:

1. Nach Veränderung des Zuckers, und zwar derart, daß die Geleebildung um so besser und schneller vonstatten geht, je mehr Invertzucker vorhanden ist. Hierbei ist analoges Verhalten der anderen Biosen (s. 7. Versuch) festzustellen.
2. Ohne jegliche Veränderung des Zuckers. Eine dabei möglicherweise in Frage kommende Veränderung des Pektins soll weiter unten besprochen werden.

7. Versuch.

Es wurden je 60 g reine Maltose, reine Glukose und ein Gemisch beider im Verhältnis 1:1 mit 25 g Wasser und 15 g säurearmem Pektin von 0,7 Proz. Milchsäure in der Kälte gemischt und im Pektinometer 24 Stunden vor dem Zerreißen stehen gelassen. Das Ergebnis war folgendes:

Maltose g	60	30	0
Glukose g	0	30	60
Inversionsprozente	0	50	100
Zugkraft	78	155	200

Der Versuch 6, nach welchem eine sofortige Gelierung beim p_H-Wert 3,0 eintritt, ohne daß nennenswerte Mengen Invertzucker vorliegen, wurde so wiederholt, daß das entstandene Gelee nach $^1/_2$, 6 und 24 Stunden Stehen untersucht wurde. Hierbei zeigte nur die Gelierkraft, wie nachstehend angeführt, eine Änderung.

Standzeit in Stunden	$^1/_2$	6	24
Gelierkraft	225	307	377

Die Polarisationen vor und nach der Inversion und somit auch der Invertzuckergehalt zeigten untereinander keine Veränderungen. Auf diese Weise konnte die Ursache der Geleebildung ohne Zuckerinversion nicht ermittelt werden.

Auf den Arbeiten Ehrlich's[6]) fußend, daß die Hauptbestandteile des Pektins, die Pektolsäure und die Gel-Pektolsäure, beim Gelierungsvorgang maßgeblich beteiligt sind und in den

[6]) Ehrlich, Pektin. In Abderhalden, S. 606.

Pektinextrakten vorkommen, tauchte die Vermutung auf, daß diese beiden Säuren, die in ihrer Zusammensetzung wenig, in ihrem Verhalten jedoch stärker abweichen, die beiden verschiedenen Arten der Geleebildung bedingen könnten.

Es wurden somit die Pektolsäure und Gel-Pektolsäure aus Zitrus-Pektin nach Ehrlich hergestellt und zu den nachfolgenden Versuchen verwendet.

8. Versuch.

0,5 g Pektolsäure wurden in 13 ccm Wasser und 2,0 ccm n/1 NaOH gelöst, diese schwach saure Lösung zu 60 g Zucker bzw. Invertzucker in 25 ccm Wasser gebracht und nach 24stündigem Stehen die Geleebildung betrachtet. Analog wurde mit der Gel-Pektolsäure verfahren. Das Ergebnis war folgendes:

Geleebildung bei	Pektolsäure	Gel-Pektolsäure
Reine Saccharose	keine	keine
Reiner Invertzucker	keine	keine

Wurde nach Beendigung des Versuchs Säure zugegeben, so daß nunmehr der p_H-Wert 3,0 betrug, so änderte sich das Ergebnis in nachstehender Weise ab.

Geleebildung bei	Pektolsäure	Gel-Pektolsäure
Reine Saccharose	keine	ja
Reiner Invertzucker	keine	ja

Hieraus zeigt sich, daß für beide Arten der in dieser Arbeit beschriebenen Geleebildung des Pektin—Zucker-Gelees unmittelbar oder mittelbar durch das Vorliegen ihrer noch unabgebauten Verbindungen die Gel-Pektolsäure die Ursache ist.

Zusammenfassung.

Es wurde dargelegt, daß die Bildung von Pektin-Zucker-Gelees unter sonst gleichen Bedingungen zwei verschiedene Ursachen haben kann. Einmal spielt der Invertzuckergehalt eine Rolle, wobei die Bildung um so günstiger verläuft, je mehr Invertzucker vorliegt. Anderseits kann eine momentane Geleebildung bei optimalem p_H-Wert ohne das geringste Vorhandensein von Invertzucker eintreten.

Die letztere Erscheinung überdeckt im allgemeinen die erstere, obgleich auch diese in der Praxis bei der Marmeladekochung auftritt, da hierbei der Zucker zu einem erheblichen Teil invertiert wird.

Es konnte nicht nachgewiesen werden, daß für diese zwei Arten der Geleebildung zwei verschiedene Pektinsubstanzen, etwa die gemeinsam auftretenden Gelpektol- und Pektolsäure, die Ursache sind. Die direkte Geleekochung mit diesen beiden rein dargestellten Säuren ergab hierfür nur bei der Gelpektolsäure Anhaltspunkte, und zwar für beide Bildungsarten. Hierbei muß allerdings berücksichtigt werden, daß die reinen Säuren verwendet wurden, während diese in den Pektinextrakten in unabgebautem Zustande vorliegen.

Über einige bei einem Polystyren-Film beobachtete Erscheinungen und die daraus gefolgerten Betrachtungen.

Von G. van Iterson jr. (Delft) und K. E. C. Buyn (Haarlem).

(Eingegangen am 17. September 1938.)

1. Einführende Bemerkungen.

G. Stafford Whitby[1]) hatte im Jahre 1930 bei Polystyren eine Erscheinung beobachtet, welche man bei unvulkanisiertem Kautschuk mit „racking" bezeichnet. Diese Erscheinung läßt sich folgendermaßen umschreiben; dehnt man das Objekt über eine gewisse Temperatur aus und läßt es dann im gedehnten Zustande bis unter diese Temperatur abkühlen, so behält es seinen gedehnten Zustand, auch wenn die dehnende Kraft aufgehoben wird; erwärmt man das Objekt dann wieder bis über die genannte Temperatur, so kontrahiert es sich, sogar bestimmten Kräften entgegen. Wir verweisen hier auf den demonstrativen Versuch, mit welchem F. C. van Heurn[2]) im Jahre 1916 diese Erscheinung für Kautschuk gezeigt hat.

Das Phänomen ist nicht identisch mit dem Joule-Effekt, welcher darstellt, daß Kautschuk, der bei einer bestimmten Temperatur durch ein Gewicht in gedehntem Zustand gehalten wird, sich bei Erwärmen über diese Temperatur zusammenzieht: Racking kann dagegen bekannt-

[1]) G. Stafford Whitby, Instit. Rubber Industry 6, 40 (1930/31).

[2]) F. C. van Heurn, Mededeelingen van den Rijksvoorlichtingsdienst ten behoeve van den rubberhandel en de rubbernijverheid, 2de Serie (1916), 540.

lich bei Temperaturen auftreten, welche unter denen liegen, wobei die Dehnung erfolgte. Der Joule-Effekt ist außerdem umkehrbar; bei Abkühlung verlängert sich der Kautschuk wieder, welcher sich beim Erwärmen zusammengezogen hatte. Die Kontraktion nach „racking" ist dagegen unumkehrbar.

Wohl aber darf man die Erscheinung, welche allgemein unter der Bezeichnung „Kalander-Effekt", d. i. der anisotrope Zustand in mastiziertem Kautschuk als eine Folge des Kalanderns, bekannt ist, als identisch mit der Erscheinung des „racking" ansehen.

Schon W. B. Wiegand[3]) hat gezeigt, daß ein Fell unvulkanisierten Kautschuks mit Kalandereffekt schrumpft, wenn man es erwärmt. Ausführlich wurde diese Erscheinung von W. de Visser[4]) studiert.

Wie wir später erörtern werden, liegen wahrscheinlich sowohl dem Rackingprozeß wie dem Joule-Effekt die gleichen molekularen Vorgänge zugrunde.

M. Ros und A. Eichinger[5]) haben eine Erscheinung für Kunstharz beschrieben, welche man als identisch mit „racking" betrachten kann. Ein zusammengepreßter Zylinder des Kunstharzes nahm nach Erwärmen auf 100° seinen ursprünglichen Zustand wieder an. R. Houwink[6]) konnte im Jahre 1934 die gleiche Erscheinung für verschiedene Kunst- und Naturharze, auch für Polystyren, beobachten. Er führte dafür den Namen „Thermorückfederung" ein und in seinem kürzlich erschienen englischen Buch[7]) nennt er es „Thermorecovery". Er ist jedoch der Meinung, daß diese Erscheinung ganz anderer Natur als die des Joule-Effektes sei.

Im folgenden sollen einige Beobachtungen beschrieben werden, welche wir bei Versuchen über „racking" eines Polystyrenfilmes machten.

2. Die Thermokontraktion und einige andere Eigenschaften des von uns verwendeten Filmes.

Für unsere Versuche verwendeten wir einen Polystyrenfilm aus dem Handel, welcher 0,10 mm dick war. An dem Film zeigte sich eine feine Streifung, deren Richtung wir als die Walzenrichtung bezeichnen wollen, weil sie zweifellos durch das Auswalzen bei der Herstellung entstanden war. Streifen aus diesem Film, welche mit dem längeren Teil in der Walzenrichtung aus dem Film geschnitten waren, wurden in einem Thermostat während ungefähr $^1/_2$ Std. bei 91 bis

Fig. 1. Streifen aus Polystyrenfilm unter verschiedenen Belastungen, in zunehmenden Zeiten bei 91 bis 92° C erwärmt. Linke Reihe: Unbelasteter Streifen; die nächsten Reihen, Streifen resp. belastet mit 28, 210, 230 und 270 g.

[3]) Die Beobachtung von Wiegand wurde von G. S. Whitby veröffentlicht, Plantation Rubber and the Testing of Rubber (London 1920), 484.

[4]) W. de Visser, Het kalandereffect en het krimpeffect van ongevulcaniseerde rubber, Proefschrift (Delft 1925), übersetzt unter dem Titel „The Calender Effect and the Shrinking Effect of Unvulcanized Rubber" (London 1926).

[5]) Versuche zur Erklärung der Bruchgefahr, Diskussionsbericht Nr. 28 des Eidgen. Mat.-Prüf.-Amtes Zürich (1928) (zit. nach Houwink).

[6]) R. Houwink, Physikalische Eigenschaften und Feinbau von Natur- und Kunstharzen (Leipzig 1934), 91.

[7]) R. Houwink, Elasticity, Plasticity and Structure of Matter (Cambridge 1937), 7, 192. Deutsche Ausgabe: Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie (Dresden 1938).

92° C erhitzt und schrumpften dabei in der Länge und Breite ein, dehnten sich jedoch in der Dicke bedeutend aus. Da sie eine Tendenz zur Krümmung zeigten, erfolgte die Erwärmung zwischen Metallplättchen, welche bei zwei verschiedenen Versuchen resp. in 1,4 und 2,1 mm Entfernung von einander gehalten wurden. Das Ergebnis der Erhitzung ist durch drei Streifen auf der obersten Reihe von Fig. 1 wiedergegeben. Links befindet sich ein Filmstreifen mit den ursprünglichen Maßen.

In Tabelle I sind die Maße vor und nach der Erwärmung verzeichnet.

Man ersieht aus Tabelle I, daß bei Erwärmen zwischen den Platten auf 2,1 mm Entfernung die Länge bis auf ungefähr 0,1 und die Breite bis auf 0,67 des ursprünglichen Wertes abnimmt, daß aber die Dicke um mehr als das 16fache des ursprünglichen Wertes zugenommen hat. Wir erwähnen hierzu, daß die Maße ziemlich grob bestimmt werden mußten, da das Objekt nach dem Erwärmen unregelmäßig geformt war. Aus den Werten kann man indessen schließen, daß sich das Volumen wenig oder gar nicht verändert hat.

Tabelle I. Maße und Doppelbrechung von Streifen aus einem Polystyrenfilm vor und nach der Erhitzung bei 91° bis 92° C.

	Totale			Polarisationsfarbe	Gangunterschied	Gangunterschied umgerechn. auf 0,10 mm
	Länge mm	Breite mm	Dicke mm		Å	Å
ursprünglich	80	18	0,10	orange I	5,330	5,330
zwisch. Metallplatte auf 1,4 mm	18	10,3	0,81	grau I	1,130	140
und auf 2,1 mm	8,6	12,1	1,64	schwarzgrau I	250	15

Wir haben ferner die Doppelbrechung in der Flächenansicht des ursprünglichen Filmes und der erwähnten Filme geprüft. Bereits an den Polarisationsfarben, welche man beobachten kann, wenn man die verschiedenen Filme mit der Walzenrichtung unter 45° zwischen gekreuzte Nikols (siehe Tabelle I) legt, kann man eine starke Abnahme der Doppelbrechung beim Erwärmen konstatieren. Um die Abnahme in Zahlen ausdrücken zu können, stellten wir den „Gangunterschied" für den gewöhnlichen und den außerordentlichen Strahl, ausgedrückt in Å.E. für Licht von einer Wellenlänge von 5575 Å mit Hilfe des Babinet'schen Kompensators fest, welchen wir auf Gipsplättchen rot 1. Ordnung geeicht haben. Da der Gangunterschied proportional zur Dicke des Materials zunimmt, haben wir ihn zu einem Wegunterschied bei einer Dicke von 0,10 mm umgerechnet; diesen Wert findet man in der letzten Spalte unserer Tabelle I.

Aus dieser Spalte ist ferner zu ersehen, daß die Doppelbrechung in der Flächenansicht stark abnimmt; sie ist nach Erhitzen zwischen den Plättchen auf 2,1 mm Entfernung praktisch verschwunden. Obwohl wir noch sehen werden, daß man hierüber keine absolute Gewißheit hat, wird es doch wohl sehr wahrscheinlich, daß der Film im letzteren Falle seine maximale Thermokontraktion erreicht hat. Vermutlich ist damit dann die ursprüngliche Form des Materials, welches durch Auswalzen zum Film gepreßt wurde, wieder erlangt. Vielleicht war dieses Material noch etwas kleiner in der Oberfläche und etwas dicker, sicher aber nicht größer oder dünner.

Man sieht also, daß der Film durch einen intensiven Auswalzungsprozeß aus Polystyren erhalten wurde, wobei das Material ungefähr um das zehnfache in die Länge und 1,5mal in die Breite gedehnt und in der Dicke ungefähr auf $^1/_{16}$ reduziert wurde.

3. Das Dehnen von Streifen aus einem Film mit zunehmender Belastung.

Es wurden Streifen von 81 mm Länge und 18 mm Breite mit der Längsseite in der Walzenrichtung aus dem Film geschnitten, oben und unten eingeklemmt, vertikal in einem Thermostaten von 91 bis 92° C aufgehängt und durch Belastung der untersten Klammer in deren Richtung gedehnt. Die Maßänderungen wurden nach resp. 3, 10, 27 und 60 Min. bestimmt (bei einigen Streifen wurden einige Bestimmungen unterlassen). Da die Veränderungen der totalen Länge infolge des Einklemmens keinen genauen Eindruck von der Zunahme der Länge in der Mitte gaben, wo die Dehnung am stärksten war und wo auch die meisten Beobachtungen angestellt wurden, haben wir auf dem Streifen in Abständen von 10 mm Striche angebracht und auch dafür nach der Erwärmung die Entfernung festgestellt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Fig. 1 wiedergegeben (die darauf abgebildeten Streifen sind

zum Teil andere, als für die eigentlichen Versuche verwendet wurden). Wir besprachen die oberste Reihe bereits in dem vorangehenden Abschnitt. Die vier darunter gelegenen Reihen von Objekten beziehen sich auf Streifen, welche resp. mit 78, 210, 230 und 270 g beschwert worden waren. Links befinden sich einige Streifen in der ursprünglichen Form, danach folgen nach rechts hin vertikale Reihen von Streifen, welche resp. 3, 10, 27 und 60 Min. erhitzt worden waren.

Auch bei diesen Versuchen wurden nach der Erwärmung die Polarisationsfarbe, der Gangunterschied und der Gangunterschied, auf eine Dicke von 0,10 mm umgerechnet, bestimmt.

Die Polarisationsfarbe und der Gangunterschied wurden in der Mitte der Streifen bestimmt. In der Nähe der Klammern sind diese Werte nämlich durch die dort herrschenden abweichenden Spannungen völlig verschieden.

Die Ergebnisse der Messungen und Bestimmungen sind in Tabelle II wiedergegeben.

Die bemerkenswerteste Tatsache ist wohl, daß durch Erwärmen des mit 78 g beschwerten Streifens eine Kontraktion in der Längsrichtung eintritt, welche sich bei weiterem Erwärmen fortsetzt, während bei Erwärmen der mit 210 g beschwerten Streifen und noch deutlicher für die mit 270 g beschwerten im Anfang eine Kontraktion in der Längsrichtung zu beobachten ist, welche jedoch von einer Ausdehnung gefolgt wird.

Die anfängliche Verkürzung verringert sich je nach der Zunahme der Belastung. Diese Erscheinung wurde noch einmal in Fig. 2 demonstriert mit einer Reproduktion von 4 Streifen, welche während 10 Min. auf 91 bis 92° C erhitzt und dabei resp. mit 78, 210, 230 und 270 g belastet worden waren. Rechts und links wurden Streifen zugleich mit den ursprünglichen Maßen photographiert.

Fig. 2. Verschiedene Grade von Thermokontraktion während 10 Min. Erwärmung bei 91 bis 92° C, bei Streifen, welche resp. mit 78, 210, 230 und 270 g belastet wurden; rechts und links: ein Streifen mit den ursprünglichen Maßen.

Tabelle II. Maße und Doppelbrechung von Streifen aus einem Polystyrenfilm vor und nach Erhitzung auf 91° bis 92°C bei Belastungen mit verschiedenen Gewichten während zunehmender Zeiten (man siehe Fig. 1).

Totale Belastung	Dauer der Belastung	Totale Schluß-Länge	Schluß-Entfernung von Streifen auf 10 mm	Schluß-Breite	Schluß-Dicke	Polarisationsfarbe	Gangunterschied	Gangunterschied auf 0,10 mm umgerechn.
g	Min.	mm	mm	mm	mm		Å	Å
urspr. Streifen	unbelastet	81	10	18	0,10	orange I	5,330	5,330
78	3	60	6,5	10,9	0,25	gelb I	3,290	1,320
78	10	48	6	9,5	0,31	gelb I	4,140	1,340
78	27	47	5	11,5	0,54	blau II	6,040	1,120
210	3	74	9	11,4	0,19	purpur II	5,830	3,070
210	10	72	9	8,1	0,24	gelb II	9,070	3,770
210	60	81	11	5,4	0,33	grün III	13,220	4,010
230	3	77	9	9,6	0,20	grün II	8,300	4,150
230	10	75	9	6,6	0,27	violett III	12,100	4,470
270	3	78	9	7,8	0,22	blau II	6,030	2,740
270	10	83	10	7,0	0,23	blau III	11,720	5,100
270	27	111	15	5,6	0,22	violett III	11,640	5,290
270	60	217	40	3,6	0,13	grün III	14,190	10,900

Alle Streifen (man siehe Tabelle II und Fig. I) nehmen beim Erwärmen in der Breite ab, in der Dicke nehmen sie bei Belastung mit 78, 210 und 230 g fortdauernd zu, bei Belastung mit 270 g tritt nach der Zunahme wieder eine Abnahme ein. Durch die Erwärmung nimmt der „Gangunterschied", auf 0,10 mm umgerechnet, bei allen Belastungen zuerst ab. Bei Belastungen mit 78 g ist dies sehr deutlich der Fall und hält auch an. Bei den anderen Belastungen folgt auf die Abnahme eine Zunahme, wodurch bei der schwersten Belastung die ursprüngliche Doppelbrechung stark übertroffen wird.

Wir weisen daraufhin, daß die Verlängerung kein Maßstab für die Doppelbrechung zu sein scheint. Ein Streifen, welcher während 27 Min. mit 270 g belastet gewesen ist, hat eine auf 0,10 mm umgerechnete Doppelbrechung, welche noch etwas geringer ist als die des ursprünglichen Streifens, und ist demgegenüber 50 Proz. gedehnt.

Aus diesen Beobachtungen kann man schließen, daß durch Erwärmen, auch trotz Belastung, eine Kontraktion eintritt, welche bei schwereren Belastungen von einer Dehnung gefolgt wird.

Es treten ferner noch einige Besonderheiten zutage, wenn man an Stelle der totalen Belastung die Spannung pro mm², welche sich während der Versuche infolge der Änderung des Durchschnitts verändert, berechnet. In der Tabelle III sind die Ergebnisse dieser Berechnungen verzeichnet.

Tabelle III. Spannungen pro mm² bei den Versuchen aus Tabelle II.

Totale Belastung g	Dauer der Belastung Min.	Schlußspannung pro mm² g
78	3	28,6
78	10	26,5
78	27	12,5
210	3	99
210	10	108
210	60	118
230	3	120
230	10	129
270	3	157
270	10	168
270	27	219
270	60	580

Es ergibt sich aus der Tabelle III, daß bei Erhitzen des Streifens mit 78 g Belastung die Spannung abnimmt; bei allen anderen Versuchen nimmt sie zu, trotzdem sich die Streifen in verschiedenen dieser Fälle verkürzen und die Doppelbrechung, umgerechnet auf 0,10 mm, in allen Fällen, bis auf den letzten, abgenommen hat.

Wir heben hervor, daß auch die Spannung kein Maßstab für die Doppelbrechung ist; denn im Streifen, welcher während der 27 Min. mit 270 g belastet wurde, herrschte eine Spannung von 219 g pro mm² und er hatte eine Doppelbrechung, welche noch geringer als die des ursprünglichen Streifens war.

4. Das Verhalten von Streifen, welche bei 94° C erwärmt und nach einer anfänglichen Belastung später teilweise entlastet wurden.

Streifen, welche wieder mit der Längsrichtung in der Maschinenrichtung aus dem Film geschnitten worden waren, wurden bei 94° C in der Längsrichtung mit 210 g belastet; nach einiger Zeit wurde diese Belastung jedoch zuerst bis auf 78 g und danach bis auf 20 g herabgesetzt.

Das Ergebnis ist in Fig. 3 zu sehen, wo links ein Streifen in dem ursprünglichen Zustand vorkommt, während daneben der Streifen nach kurzandauernder Belastung mit 210 g und wieder daneben der Streifen am Ende dieser Belastung dargestellt ist. Der vierte Streifen gibt den Zustand, nachdem die Belastung erst auf 78 g und danach auf 20 g herabgesetzt wurde, wieder. Zum Vergleich ist ganz rechts noch ein Streifen hinzugefügt, welcher von Anfang an mit 78 g beschwert worden war.

Die Ergebnisse sind in Tabelle IV mit Zahlen erläutert.

Fig. 3. Ein Streifen aus Polystyrenfilm bei 94° C erwärmt, in ursprünglichem Zustand links, danach kurze und lange Zeit mit 210 g belastet, dann bis auf 20 g entlastet, sowie (rechts) ein Streifen, lange Zeit bei 94° C erwärmt, mit 78 g belastet.

Tabelle IV. Maße und Doppelbrechung von Streifen, welche bei 94°C nach einer anfänglichen Belastung teilweise entlastet wurden, sowie die der ursprünglichen Streifen und eines Streifens, welcher bei 94°C mit 78 g belastet worden war.

Totale Belastung	Spannung g/mm²	Totale Länge mm	Entfernungs-Streifen auf 10 mm mm	Breite mm	Dicke mm	Polarisationsfarbe	Gangunterschied Å	Gangunterschied umgerechn. auf 0,10 mm Å
ursprünglicher Streifen	—	81	10	18	0,10	orange I	5,330	5,330
kurz mit 210 g	129	69	9	6,5	0,25	blau III	11,660	4,660
lang mit 210 g	316	149	23	3,5	0,19	rot III	16,160	8,550
entlastet bis 20 g.	37	92	22	2,7	0,20	gelb I	3,970	1,990
lang ausschl. mit 78 g	26,4	48	5,5	5,9	0,50	blau II	6,600	1,320

Tabelle V. Das verschiedene Verhalten eines Filmes aus Polystyren, wenn dieser bei 84°C in der Walzenrichtung und wenn er in der Richtung senkrecht dazu gedehnt wird.

Totale Belastung	Schluß-Spannung g/mm²	Totale Schluß-Länge mm	Schluß-Entfernungs-Streifen auf 10 mm mm	Schluß-Breite mm	Schluß-Dicke mm	Polarisationsfarbe	Gangunterschied Å	Gangunterschied umgerechn. auf 0,10 mm Å
ursprünglicher Streifen	—	70	10	18	0,10	orange I	5,330	5,330
in Walzenrichtung mit 78 g . .	28,1	48	6	12,2	0,22	grau I	2,900	1,320
senkr. zur Walzenricht. m. 78 g .	229	227	50	2,0	0,17	grün III	13,410	7,890

Tabelle VI.

Das verschiedene Verhalten eines Filmes aus Polystyren, wenn dieser bei 90° bis 91°C in der Walzenrichtung und wenn er in der Richtung senkrecht dazu mit einer Totalbelastung von 78 g gedehnt wird.

Dehnungsrichtung	Dauer der Belastung Min.	Schluß-Spannung g/mm²	Totale Schluß-Länge mm	Schluß-Entfernung von 10 mm mm	Schluß-Breite mm	Schluß-Dicke mm	Polarisationsfarbe	Gangunterschied Å	Gangunterschied umgerechn. auf 0,10 mm Å
nicht gedehnt . . .	—	—	81	10	18	0,10	orange I	5,330	5,330
in Walzenrichtung .	3	28,6	60	6,5	10,9	0,25	gelb I	3,290	1,320
	10	26,5	48	6	9,5	0,31	gelb I	4,140	1,340
senkrecht zur Walzenrichtung .	3	74	106	16	5,9	0,18	blau II	6,730	3,730
	7	198	210	40	2,8	0,14	blaugrau III	12,350	8,820

Aus diesen Zahlen ist vor allem wieder die merkwürdige Tatsache zu erkennen, daß der Streifen sich bei gleichbleibender totaler Belastung erst verkürzt und danach verlängert und daß die Spannung bei dieser Verlängerung stark zunimmt. Aber außerdem zeigt sich, daß eine bedeutende Verlängerung nach dem Aufheben der Belastung wieder zum Teil aber doch nicht ganz zurückgeht. Der Streifen bleibt sogar bei einer Belastung von 20 g bedeutend länger, als ein Streifen, welcher von Anfang an mit einer Belastung von 78 g bei der gleichen Temperatur aufgehängt worden war. Besonders der Vergleich zwischen den umgerechneten Gangunterschieden bei den letzten zwei Streifen ist interessant, weil sich daraus ergibt, daß nach der starken Dehnung der Zustand bei geringer Belastung doch nicht der Gleiche wird wie der, welcher eintritt, nachdem keine starke Dehnung vorangegangen war. Man muß bei der starken Dehnung an eine bleibende Deformierung denken.

5. Das verschiedene Verhalten von Streifen, welche in der Walzenrichtung, und von solchen, welche senkrecht dazu belastet worden sind.

In Fig. 4 ist das Verhalten eines Streifens wiedergegeben (ursprünglich war er 70 mm lang, 18 mm breit und 0,10 mm dick; man findet einen solchen Streifen links abgebildet), der mit der Längsrichtung in der Walzenrichtung aus dem Film geschnitten wurde, und das Verhalten eines anderen Streifens, welcher mit der Längsrichtung senkrecht dazu aus dem Film geschnitten worden war, nachdem beide Streifen auf die gleiche Weise belastet gewesen waren. Beide Streifen sind in der Breite geschrumpft, der erstere ebenfalls in der Länge, während er an Dicke zugenommen hat; der zweite Streifen ist stark in der Längsrichtung verlängert und hat an Dicke zugenommen.

Dieses alles ist in Tabelle V mit Zahlen verdeutlicht, während darin auch die Veränderungen der Doppelbrechung abzulesen sind.

Experimentell wurde festgestellt, daß die wirksame Brechungsindexellipse in dem Streifen, welcher mit der Längsrichtung in der Walzenrichtung ausgeschnitten wurde, sowohl vor als während der Dehnung so liegt, daß die längste Achse der Ellipse quer auf der Längsrichtung des Streifens steht. Bei dem Streifen, welcher mit der Längsrichtung senkrecht zur Walzenrichtung geschnitten ist, liegt die lange Achse der wirksamen Brechungsindexellipse anfänglich in der Längsrichtung des Streifens, aber nach der Dehnung liegt die Achse senkrecht zur Längsrichtung. Die Doppelbrechung dieses letzten Streifens macht also erst bei der Dehnung einem isotropen Zustande Platz und kehrt dann zurück, jedoch mit umgekehrtem Vorzeichen. Behält man dieses im Auge, so erscheint es um so merkwürdiger, daß der Gangunterschied bei Belastung in der Walzenrichtung abnimmt und bei Belastung in der Richtung senkrecht dazu stark zunimmt.

Fig. 4. Der Unterschied in der Dehnbarkeit eines Polystyrenfilmes, welcher mit 78 g belastet, bei 84° erwärmt, in der Maschinenrichtung und horizontal dazu gedehnt wurde (links: ein Streifen mit den ursprünglichen Maßen; daneben der Streifen in Längsrichtung gedehnt; danach Streifen in der Richtung horizontal dazu gedehnt.

Wir haben die Beobachtungen über die starke Reckbarkeit in der Querrichtung noch einmal bei 90 bis 91° C wiederholt, weil bei dieser Temperatur die in Tabelle II beschriebenen Versuche angestellt worden waren. Die Länge war 81 mm, die Belastung betrug 78 g und die Maße wurden erst nach 3 Min. und dann nach 7 Min. gemessen. Fig. 5 gibt ein Bild der Beobachtungen. (Die Bedeutung des letzten auf der Figur vorkommenden Streifens soll später näher erläutert werden.) In der Tabelle VI haben wir zum Vergleich einige Wahrnehmungen aus Tabelle II hinzugefügt, welche sich also auf die Dehnung in der Walzenrichtung beziehen.

Fig. 5. Thermokontraktion eines Streifens, welcher bei 91 bis 92° C mit 78 g senkrecht zu der Maschinenrichtung gedehnt wurde. Links: Streifen mit den ursprünglichen Maßen, daneben nach 3 Min. Belasten, dann nach 7 Min. Belasten. Rechts: der stark gedehnte Streifen entlastet und zwischen Metallplättchen erhitzt.

Auch aus dieser Tabelle ersieht man die viel größere Dehnbarkeit in der Richtung senkrecht zu der Maschinenrichtung, und es ergibt sich, daß, wenn auch bei Dehnung in dieser Richtung mit 78 g keine Schrumpfung eintritt, doch eine Zunahme in der Dicke festzustellen ist. — Außerdem fällt auch hier eine viel stärkere Beeinflussung der Doppelbrechung bei einer Dehnung senkrecht zur Maschinenrichtung auf als bei einer Dehnung in dieser Richtung, trotzdem sich im ersteren Fall das Vorzeichen der Doppelbrechung umgekehrt hat.

Schließlich haben wir untersucht, ob ein Streifen, welcher stark senkrecht zur Walzenrichtung gedehnt worden war, die „racking"-Erscheinung zeigte. Wir demonstrieren dieses an einem Streifen, welcher rechts in Fig. 5 abgebildet ist. Dieser stellt das Ergebnis einer Formveränderung dar, welche eintrat, wenn der Streifen in der vorletzten Gestalt nach Wegnehmen der Belastung erhitzt wurde auf 90 bis 91° C zwischen zwei Metallplättchen in einer Entfernung von 2,1 mm. Die Dicke nahm dabei bis auf 0,37 mm zu. Der Streifen war nach der Erhitzung vollkommen isotrop.

Bei diesem Versuch besteht kein Zweifel, daß durch Dehnung senkrecht zur Walzenrichtung eine stärkere bleibende Deformierung eintritt als bei einer übereinstimmenden Dehnung in der Walzenrichtung.

6. Einige theoretische Betrachtungen im Anschluß an die beobachtete Thermokontraktion und an die Unterschiede in den mechanischen Eigenschaften in der Walzenrichtung und in der senkrecht dazu liegenden Richtung.

Für zahlreiche Erscheinungen, welche man an Gelen beobachtet, liefert die Fransentheorie, welche ursprünglich von W. Abitz, K. Herrmann und O. Gerngroß[8]) für Gelatinegele aufgestellt wurde, danach aber von O. Gerngroß, K. Herrmann und R. Lindemann[9]) auf andere elastische Gele, speziell auf Kautschuk, ausgedehnt wurde, eine befriedigende Erklärung. Wir bemerken hierzu, daß diese Theorie wichtige Punkte von Übereinstimmung mit der letzten Auffassung von C. v. Naegeli[10]) zeigt, wie diese in dem bemerkenswerten Anhang zu der „Theorie der Gärung", bezeichnet „Anmerkung betreffend die Molekülverbindungen", im Jahre 1879 formuliert worden ist. Wir verweisen an dieser Stelle auch auf die Versuche und Betrachtungen über anisotrope Quellungserscheinungen von Hermans und De Leeuw[11]), welche zu einer Auffassung über die Struktur der Gele führten, die ziemlich mit der Fransentheorie übereinstimmt. Auch H. Mark[12]) und A. Frey-Wyssling[13]) nähern sich in der letzten Zeit in ihren Auffassungen dieser Fransentheorie. Indessen wollen wir nicht unterlassen darauf hinzuweisen, daß A. Küntzel und F. Prakke[14]) Bedenken gegen diese Theorie geäußert haben, welche unserer Meinung nach nur eine Ergänzung, nicht aber eine völlige Ablehnung, dieser Theorie nötig machen.

Anderseits kann nicht verneint werden, daß die kinetischen Theorien zur Erklärung mechanischer Eigenschaften von Gelen reizvoll sind. Besonders die Theorie von K. H. Meyer, G. von

[8]) W. Abitz, K. Herrmann und O. Gerngroß, Z. physik. Chem., Abt. B. **10**, 371 (1930) und anderswo.
[9]) O. Gerngroß, K. Herrmann und R. Lindemann, Kolloid-Z. **60**, 276 (1932).
[10]) C. von Naegeli, Theorie der Gärung (1879).
[11]) P. H. Hermans, I., Kolloid-Z. **81**, 143 (1937); mit A. J. de Leeuw, II. Kolloid-Z. **81**, 300 (1937); mit A. J. de Leeuw, III. Kolloid-Z. **82**, 58 (1938); IV. Kolloid-Z. **82**, 71 (1938).
[12]) H. Mark, Z. physik. Chem., Abt. B. **36**, 129 (1937).
[13]) A. Frey-Wyssling, Die Stoffausscheidung der höheren Pflanzen (Berlin 1935), 102.
[14]) A. Küntzel und F. Prakke, Biochem. Z. **267**, 243 (1933).

Susich und E. Valkó[15]) hat sich als fruchtbar erwiesen, wie unter anderem aus einer Abhandlung von K. H. Meyer und C. Ferri[16]) über die Elastizität von Kautschuk zu ersehen ist. Auch die Betrachtungen von W. Kuhn[17]) über die durchschnittliche Gestalt, welche lange kettenförmige Moleküle bei freier Drehbarkeit um die Valenzbindungen annehmen, ist in diesem Zusammenhang von Bedeutung.

Es will uns scheinen, als wäre eine Kombination beider Theorien hier von Vorteil, wobei man dann annehmen müßte, daß die Fransen, welche Herrmann und Gerngroß an den kristallinen Mizellen als anwesend voraussetzen, Wärmebewegungen ausführen und bei nicht gedehnten Gelen Knäuel bilden, während die Fransen sich beim Dehnen der Gele parallel aneinander stellen, Bündel bilden und sich manchmal zu Gruppen mit Kristallstruktur zusammenfügen.

Wir müssen aber hervorheben, daß die röntgenographische Untersuchung von Polystyren in nicht gedehntem Zustand Diagramme mit amorphen Ringen ergibt, welche uns zwingt, auf eine Abwesenheit von kristallinen Mizellen zu schließen. Dies ist sowohl von Whitby wie von H. Staudinger[18]) und von R. Houwink[19]) festgestellt worden. Hieraus folgt, daß die Fransentheorie in diesem Fall noch einer weitergehenden Änderung bedarf. Houwink (**7**, S. 127 und **19**, S. 146) nimmt denn auch für Polystyren eine Wattepfropfenstruktur an, d. h. er setzt voraus, daß fadenförmige Moleküle [von verschiedener Länge[20])] willkürlich durcheinander laufen, also miteinander verfilzt sind, wodurch einerseits eine leichte Deformierbarkeit, anderseits eine gewisse Rückfederung gewährleistet sein würde.

Es will uns nun scheinen, daß auch diese Vorstellung in dem hier oben angegebenen Sinne ergänzt werden muß und daß man annehmen kann, daß die freien Teile der Polystyrenmoleküle in nicht gedehnten Gelen Wärmebewegungen ausführen und sich dadurch durchschnittlich zu losen Knäueln aufwickeln, aber daß diese Knäuel beim Dehnen des Gels gestreckt werden.

Es bleibt dann noch eine Schwierigkeit übrig, nämlich die große umkehrbare Dehnbarkeit des Polystyrens zu erklären. Die Schwierigkeit entsteht dadurch, daß nach den Zahlenangaben von Kuhn[17]) die durchschnittliche Länge der Molekülknäuel nur 40 Proz. der Länge der gedehnten Ketten beträgt, während die maximale elastische Dehnbarkeit von Polystyren viel größer als 40 Proz. ist. Dieser Schwierigkeit kann man unserer Meinung nach durch Anwendung einer Betrachtung von E. Mack jr.[21]) entgehen. Dieser Autor weist darauf hin, daß bei dem Dehnen eines Gels nicht nur Moleklüe, welche von Anfang an als Knäuel in der Dehnrichtung gelegen haben, gestreckt werden, sondern auch solche, welche zu Anfang in anderen Richtungen lagen und bei der Dehnung in die Dehnrichtung gezogen wurden.

Diese ergänzte Theorie kann nun auch verschiedene der von uns beobachteten Erscheinungen erklären.

Denkt man z. B. an die Wirkung der dehnenden Kräfte auf eine bereits deformierte „Fachwerkkonstruktion", so wird es unter anderem verständlich, warum die gleiche totale Belastung in der Walzenrichtung in derselben Zeit eine geringere Deformierung zuwege bringt, als in der Richtung senkrecht dazu.

Die Spannungszunahme bei zunehmender Dehnung, welche wir wiederholt konstatieren konnten, kann ferner aus der Tatsache erklärt werden, daß bei der Dehnung die gestreckten Moleküle mehr und mehr parallel aneinandergefügt werden und daß sie dadurch eine größere Anziehungskraft aufeinander ausüben können. Wir verweisen hierfür auf die theoretischen Betrachtungen und Berechnungen von J. H. de Boer[22]), aus denen hervorgeht, daß eine Neigung der Moleküle bestehen muß, sich mit der Kettenachse parallel aneinander zu stellen.

Auch die Erscheinung eines Auftretens bleibender Deformierungen bei starker oder langandauernder Belastung wird ohne weiteres deutlich, wenn man bedenkt, daß die Moleküle, welche den Watteropfen aufbauen, verschoben werden können.

Durch diese Vorstellung des Baues von Polystyren wird sowohl der Joule-Effekt wie die „racking"-Erscheinung erklärt. Bedenkt man nämlich, daß Temperaturerhöhung die Wärmebewegung verstärkt und die innere Reibung herabsetzt, so wird deutlich, daß sich ein Polystyrenfilm, welcher in gedehntem Zustand erwärmt

[15]) K. H. Meyer, G. von Susich und P. Valkó, Kolloid-Z. **59**, 208 (1932).
[16]) K. H. Meyer und C. Ferri, Helv. Chim. Acta **18**, 570 (1935).
[17]) W. Kuhn, Z. angew. Chem. **49**, 858 (1936).
[18]) H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen (Berlin 1932), 163.
[19]) R. Houwink, Physikalische Eigenschaften und Feinbau von Natur- und Kunstharzen (Leipzig 1934), 183.
[20]) R. Houwink spricht darum von einer „Isogelstruktur".
[21]) E. Mack jr., Amer. chem. Soc. **56**, 2757 (1934).
[22]) J. H. de Boer, Trans. Faraday Soc. **32**, 1 (1936).

wird, verkürzt; dann hat man den Joule-Effekt. Bedenkt man weiter, daß Abkühlen eines bei hoher Temperatur gedehnten Filmes Verlangsamung der Wärmebewegung und Erhöhung der inneren Reibung zur Folge hat, so wird verständlich, daß bei erneuter Erwärmung des abgekühlten Filmes eine Verkürzung eintreten muß; man hat dann die Thermorückfederung.

Auch die sehr auffallende Erscheinung, daß ein Streifen, welcher in der Walzenrichtung mit einem nicht zu schweren Gewicht belastet wird, bei Erwärmen erst schrumpft, aber danach gedehnt wird, ist nach unserer Meinung mit dieser Theorie in Übereinstimmung. Bedenkt man, daß bei dem Auswalzen des Polystyrens zu einem Film viele Moleküle in der Dickenrichtung des Filmes zusammengepreßt, andere in der Breiten- und Längsrichtung gedehnt worden sind, so versteht man, daß dabei keine große Regelmäßigkeit in der Anordnung der Moleküle erreicht werden konnte und daß die parallele Anordnung der gedehnten Moleküle nicht sehr ideal ist. Wird ein solcher Film nun erwärmt, so werden die Moleküle durchschnittlich die „statistisch wahrscheinlichste" Knäuelgestalt wieder annehmen und sie können dies bei intensiver Wärmebewegung gegen eine nicht zu große Belastung tun. Bleibt die Belastung wirksam, so werden manche Moleküle in der Dehnrichtung gedehnt werden und dabei auch unter den Einfluß der nachbarlichen gereckten Moleküle kommen und dadurch festgehalten werden. Fließen wird diesen Prozeß fördern. Nimmt man nach der Dehnung die Belastung fort, so werden sich bei der hohen Temperatur verschiedene Moleküle kontrahieren, aber durch das eventuelle Fließen und Verschieben wird eine Deformierung zurückbleiben (siehe Fig. 5).

7. Einige theoretische Bemerkungen über die beobachteten optischen Erscheinungen.

Wir erinnern hier daran, daß Polystyren zu den wenigen Substanzen gehört, welche sich optisch abnormal verhalten, d. h. nach Dehnung wird der kleinste Brechungsindex gefunden für Licht, das in der Dehnungsrichtung schwingt, während bei den meisten Substanzen für solches Licht der größte Brechungsindex festgestellt wird.

Diese Tatsache wurde im Jahre 1934 von R. Houwink[23]) festgestellt und sie folgt auch aus unseren Beobachtungen. Houwink meinte aus seinen Versuchen schließen zu können, daß Polystyrenteilchen von länglicher Gestalt vorhanden sein müßten, welche eine negative Eigendoppelbrechung besitzen, in welchen also der kleinste Brechungsindex für Licht, das in der Längsrichtung des Teilchens schwingt, gefunden wird. Anderseits gelangte er durch die Anwesenheit von Kristallinterferenzen in Röntgendiagrammen von Polystyrenfäden zu der Erkenntnis, daß die kleinsten Teilchen keine Kristalliten sein konnten und er kam dadurch zu der Annahme, daß in gedehntem Polystyren eine der 18 möglichen Molekülanordnungen vorhanden seien, welche nach den Betrachtungen von C. Hermann[29]) zwischen dem vollkommen ungeordneten Zustand und dem kristallinen Zustand gedacht werden können. Mit anderen Worten sollte Polystyren in gedehntem Zustande mesomorph (flüssig-kristallin) sein.

Auch die Strömungsdoppelbrechung von Polystyren weicht von der der meisten anderen Substanzen, für welche Strömungsdoppelbrechung beobachtet wurde, ab. Dies ist von R. Signer[25]) entdeckt und von ihm mit einer Theorie in Verbindung gebracht worden, welche Raman und Krishnan über die Entstehung von Strömungsdoppelbrechung aufstellten; er nimmt an, daß in der Lösung ziemlich lange Moleküle im Staudinger'schen Sinne vorhanden sind. W. Kuhn[26]) hält es dagegen für möglich, daß Teilchen, welche durch die Flüssigkeit gedehnt werden, in der Lösung bestehen. Schließlich hat De Boer auf Grund seiner Betrachtungen über die gegenseitige Stellung der Atomgruppen dargestellt, daß die Polarisierbarkeit einer Polystyrenkette in der Längsrichtung geringer ist als in der Richtung senkrecht dazu, während bei den meisten anderen kettenförmigen Molekülen das Umgekehrte erwartet werden kann, und er schreibt diesem Umstande das abweichende Verhalten von Polystyren bei der Strömungsdoppelbrechung zu.

Die verschiedenen optischen Erscheinungen, welche wir beobachteten, sind unserer Meinung nach durch die Annahme zu erklären, daß die Doppelbrechung eine Folge der Bildung von Bündeln parallel gestreckter Moleküle ist, so daß wir uns in dieser Hinsicht Houwink's Auffassung anschließen können. Der Grad der Doppelbrechung wird nicht durch die Endspannung bestimmt werden und ebensowenig durch die Verlängerung des Filmes, sondern sie wird aus-

[23]) R. Houwink, loc. cit.

[24]) C. Hermann, Z. Kristallogr. **79**, 186 (1931).

[25]) R. Signer, Z. physik. Chem., Abt. A. **150**, 257 (1930).

[26]) W. Kuhn, Z. physik. Chem., Abt. A. **161**, 1 (1932).

schließlich davon abhängen, in welchem Maße die erzeugte Deformierung zur Streckung und zur Parallelität der gestreckten Moleküle geführt hat.

Zusammenfassung.

Die Autoren beschreiben verschiedene Versuche mit Streifen, welche in der Walzenrichtung und senkrecht dazu aus einem Polystyrenfilm geschnitten wurden. Die Streifen wurden in unbelastetem Zustand und auch bei verschiedenen Belastungen auf Temperaturen dicht oberhalb 90° C erhitzt. Sie zeigten dabei eine Verkürzung („Racking"), eine Verlängerung, oder auch erst eine Verkürzung und danach eine Verlängerung. Die Änderungen der Abmessungen wurden festgelegt, während auch die Doppelbrechung vor und nach der Erhitzung gemessen wurde.

Für die merkwürdigen Erscheinungen wurde eine theoretische Deutung gegeben auf Grund einer Auffassung von dem Bau der Gele, welche als eine Synthese einer erweiterten „Fransentheorie" und einer „kinetischen Theorie" von diesem Bau zu betrachten ist.

Zur Kenntnis der mechanischen Eigenschaften von Schäumen, III.[1])

Von A. Siehr (Leipzig). (Eingegangen am 28. September 1938.)

1. Bei der Zerschäumung von Eiweißlösungen nach dem Kreislaufverfahren[2]) treten bisweilen Störungen derart auf, daß die Schaumerzeugung intermittierend erfolgt oder auch ganz aussetzt, obwohl ein gleichmäßiger Gasstrom durch die Apparatur geht. Im folgenden soll versucht werden, für diese Störungen eine Erklärung und Abhilfe zu finden, und gleichzeitig soll festgestellt werden, ob der Schaum sich entsprechend dem Aggregatzustand seiner Komponenten vorwiegend wie ein Gas oder wie eine Flüssigkeit verhält.

2. Ein ungleichmäßiges Arbeiten der Zerschäumungsapparatur kann unter anderem dadurch zustande kommen, daß das Flüssigkeitsrücklaufrohr sich mit Schaum füllt, der den Rückstrom des Tropfwassers zur Filterplatte solange verhindert, bis sich über dem Rückflußrohr eine genügend hohe Tropfwassersäule angesammelt hat, deren Druck ausreicht, um den Schaum in das Steigrohr zurückzupressen. Die Filterplatte ist also zeitweilig nicht mit Flüssigkeit bedeckt, und die Schaumerzeugung erfolgt daher intermittierend.

3. Es mußte zunächst festgestellt werden, ein wie hoher Druck (gemessen in cm Wassersäule) erforderlich ist, um eine Schaumsäule von bekannter Länge durch Rohre variierenden Querschnittes zu pressen.

Als Schäumerflüssigkeit wurde in allen folgenden Versuchen ein im Verhältnis 1:2 mit Wasser verdünnter Kartoffelpreßsaft benutzt. Der Gehalt an koagulierbarem Eiweiß betrug bei allen Ausgangslösungen $3^0/_{00}$. Der verdünnte Preßsaft wurde bei einem Gasdruck von 70 mm Hg durch eine Schottfritte 3 G 3 in der üblichen Apparatur zerschäumt. Die Gasgeschwindigkeit betrug bei der Schaumerzeugung 1 Liter/Minute.

50 ccm des in dieser Weise hergestellten Schaumes hatten ein Gewicht von 0,49 g. Das spezifische Gewicht des Schaumes betrug also rund 0,01.

Es wurden vier Glasrohre von 1,5 m Länge und 4, 8, 12 und 18 mm lichterWeite mit je einer Schaumsäule von 100 cm Länge gefüllt. Die Rohre wurden zu diesem Zwecke mit einfach durchbohrten Stopfen an das Schaumabflußrohr angeschlossen.

Jedes Glasrohr wurde in vertikaler Stellung in ein Stativ eingespannt. Es wurde der Druck in mm Wassersäule bestimmt, der erforderlich ist, um eine 100 cm lange Schaumsäule in den Glasrohren emporzudrücken. Es wurde Luft steigenden Druckes in den unteren Teil der Rohre eingeleitet und festgestellt, bei welchem Gasdruck der obere Meniskus der Schaumsäule sich in Bewegung zu setzen beginnt. Die Messungen wurden in bestimmten Zeitintervallen wiederholt, um den Einfluß der Schaumerstarrung auf den zur Bewegung der Schaumsäule erforderlichen Gasdruck festzustellen.

Tabelle I.

Zeit (Minuten)	Druck (mm Wassersäule) Rohrdurchmesser			
	18 mm	12 mm	8 mm	4 mm
4	260	295	490	930
10	262	310	510	950
16	263	320	530	975
25	265	335	535	985

[1]) Vgl. I. und II. Mitt. in Kolloid-Z. **77**, 27 (1936) und **78**, 156 (1937).

[2]) Wo. Ostwald und A. Siehr, Kolloid-Z. **79**, 11 (1937); Chemiker-Ztg. **64**, 649 (1937).

Man ersieht aus diesen Versuchen, daß

a) nach längerer Verweilzeit des Schaumes in den Rohren ein erheblich größerer Druck erforderlich ist, um eine Schaumsäule von bestimmter Länge in Bewegung zu setzen,

b) der Durchmesser des Schaumrohres eine außerordentlich große Rolle spielt und

c) daß das spezifische Gewicht einer Schaumsäule sehr wenig oder gar nichts darüber aussagt, ein wie hoher Druck dazu erforderlich ist, um eine Schaumsäule von bekannter Länge in einem Rohr von bekanntem Querschnitt emporzudrücken. Bei einem spezifischen Gewicht von 0,01 müßte beispielsweise eine Wassersäule von 10 mm ausreichen, um einer Schaumsäule von 100 cm Länge das Gleichgewicht zu halten. Wir sehen, daß die Haftfestigkeit des Schaumes an den Rohrwandungen eine viel größere Rolle spielt als sein spezifisches Gewicht.

4. Der in oben beschriebener Weise hergestellte Schaum wurde in ein kalibriertes Glasrohr gefüllt. Die Schaumsäule hatte eine Länge von 100 cm und ein Volumen von 100 ccm. Das Glasrohr wurde durch Gummischlauch und Quetschhahn unmittelbar am Anfang der Schaumsäule verschlossen. Der Schaum wurde vom offenen Ende des Glasrohres aus mit Druckluft in steigendem Maße komprimiert und dann wieder entspannt, wobei die Länge der Schaumsäule (das Schaumvolumen) in Abhängigkeit vom Drucke gemessen wurde. Das Glasrohr wurde bei diesen Versuchen in horizontaler Lage eingespannt. Der Schaum bildete einen sehr scharfen Meniskus, der eine Ablesung des Volumens mit einer Genauigkeit von 0,5 ccm gestattete.

Bei mehrmaliger schneller Kompression auf 360 mm Hg und rascher Entspannung stellte sich immer wieder ein Volumen der Schaumsäule von 99,5 ccm ein. Es ist eine bekannte Methode, zur Schaumzerstörung in rascher Folge Unterdruck und Atmosphärendruck aufeinander folgen zu lassen. Unsere Versuche zeigen, daß nicht die starke Verzerrung des Schaumgerüstes die Schaumzerstörung hervorruft, denn bei Kompression und Entlastung treten ebenfalls starke Veränderungen des Schaumgefüges auf, die jedoch keine Schaumzerstörung zur Folge haben.

Tab. II und die sie veranschaulichende Fig. 1 zeigen, daß das Schaumvolumen eine lineare Funktion des Druckes ist. Bei Kompression und Entspannung verhält sich der Schaum also entsprechend seiner gasförmigen Komponente durchaus wie ein Gas.

5. Wir sahen bisher, daß der Schaum beim Durchgang durch enge Rohre sich zwar wie eine sehr viskose Flüssigkeit verhält, bei Kompression und Entspannung dagegen die Eigenschaften eines Gases besitzt. Aus den folgenden Versuchen, Durchgang des Schaumes durch stark verengte Rohrquerschnitte, ergibt sich, daß der Schaum sich nicht nur entsprechend dem Aggregatzustand seiner Komponenten wie eine sehr zähe Flüssigkeit oder auch wie ein Gas verhalten kann, sondern daß er das Auftreten einer ganz spezifischen Eigenschaft ermöglicht, die man in diesem Umfang weder bei Gasen noch bei Flüssigkeiten antreffen kann, nämlich der „Druckspeicherung".

Tabelle II.

Kompression		Entspannung	
Druck mm Hg	Schaumvolumen ccm	Druck mm Hg	Schaumvolumen ccm
0	100	110	88
6	99,5	92	90
12	99	80	91
16	98,5	64	92,5
20	98	52	94
28	97	36	95,5
36	96	16	98
46	95	0	99,5
56	94		
66	93		
76	92		
84	91		
94	90		
104	89		
116	88		
126	87		
174	82,5		
180	81		
332	73		
360	69		

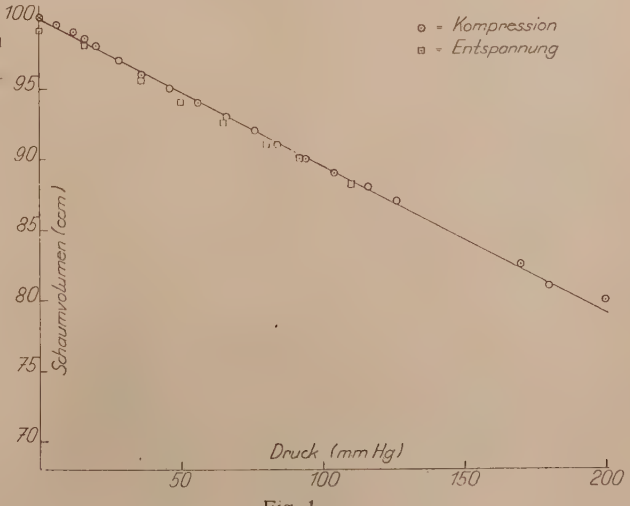


Fig. 1

Für die folgenden Versuche wurde eine Schott-Nutsche 3 G 3 verwandt, deren oberer Rand durch ein Glasrohr von 40 mm lichter Weite mit einem seitlichen Stutzen zur Aufnahme eines Quecksilbermanometers verlängert worden war. Die Nutsche wurde bis zu einer Höhe von 6 cm mit einem im Verhältnis 1:2 mit Wasser verdünntem Kartoffelpreßsaft gefüllt. Das Glasrohr hatte über dem Flüssigkeitsspiegel eine Länge von 17 cm. Der obere Rand des Glasrohres wurde durch einfach durchbohrte Stopfen verschlossen, in denen Glasrohre von 16, 8 bzw. 4 mm lichter Weite in vertikaler Stellung befestigt waren. Die lichte Weite des Schaumsteigrohres verengte sich mit anderen Worten bei den einzelnen Versuchen von 40 mm auf 16, 8 bzw. 4 mm. Der Manometerstutzen befand sich bei allen folgenden Versuchen unterhalb des Flüssigkeitsspiegels. Durch Einleiten eines sehr langsamen Luftstromes von ca. 0,5 Liter/Minute wurde in der Apparatur ein Schaum erzeugt. An dem Quecksilbermanometer wurde der auf der Flüssigkeit lastende Druck in Abhängigkeit von der Schaumhöhe gemessen.

Tabelle III.

Druck mm Hg	Schaumhöhe cm	
3	17	Rohrdurchmesser 40 mm
8	4	
9	6	
10	8	
12	13	
13	17	
18	30	
21	44	Rohrdurchmesser 16 mm
23	55	
24	68	
29	81	
31	100	
32	120	
2	6	
3	12	Rohrdurchmesser 40 mm
3	17	
10	4	
11	6	
12	8	
14	10	
16	13	
18	17	
20	22	
25	30	Rohrdurchmesser 8 mm
30	38	
35	50	
43	74	
45	93	
46	110	
50	120	
3	17	Rohrdurchmesser 40 mm
22	20	
31	31	
41	51	
45	60	
50	68	Rohrdurchmesser 4 mm
63	85	
72	99	
76	110	

Man ersieht aus diesen Versuchen, daß jede Verengung des Rohrquerschnittes eine starke Erhöhung des über der Flüssigkeit liegenden Druckes und damit auch eine Erhöhung des für die Zerschäumung erforderlichen Betriebsdruckes (bei gleichbleibender Gasgeschwindigkeit) zur Folge hat. Das ist jedoch noch nicht das einzige Ergebnis dieser Versuche. Es zeigte sich vielmehr, daß die drei Höchstdrucke von 32, 50 und 76 mm Hg nach Abstellen des Gasstromes und nach einer Verweilzeit von je 30 Minuten keine meßbare Abnahme aufwiesen. Die Diffusion des in der Apparatur unter Überdruck befindlichen Gases spielt also in einem Zeitraum von 30 Minuten keine merkliche Rolle und führt zu keinem meßbaren Druckausgleich. Das Aufsteigen des Schaumes in den engen Rohren erfolgte intermittierend, obwohl der in die Apparatur eintretende Gasstrom eine gleichbleibende Stärke von 0,5 Liter/Minute zeigte. Da die Filterplatte während des ganzen Versuches mit Schäumerflüssigkeit bedeckt war, haben wir in der Druckspeicherung einen zweiten Grund für das stoßweise Arbeiten der Zerschäumungsapparatur zu erblicken. In dem weiten Rohre steigt der Druck solange an, bis er genügend groß wird um den Widerstand des engen Rohres zu überwinden. In diesem Falle steigt die Schaumsäule ruckweise um einige Zentimeter, worauf es dann wiederum einer gewissen Zeit bedarf, bis sich im unteren Teil der Apparatur ein zum Weitertreiben der Schaumsäule ausreichender Druck eingestellt hat.

6. Die wissenschaftliche und technische Untersuchung von Schäumen wird hauptsächlich erschwert durch das geringe spezifische Gewicht, die heterogene Beschaffenheit und die schnelle zeitliche Änderung aller Eigenschaften der Schäume. Bei gravimetrischen Bestimmungen muß ein großes Schaumvolumen mit verhältnismäßig sehr geringer Masse gewogen werden. Dazu kommt noch das ständige Abströmen der Flüssigkeit in den Schaumlamellen, das eine gleichmäßige Probeentnahme stark erschwert, und schließlich die Erscheinung der spontanen Trocknung, die z. B. dazu führen kann, daß Brocken eines pulverisierbaren Trockenschaumes mit einem Wassergehalt von nur 10 Proz. unmittelbar an einen Schaum mit einem Wassergehalt von 99 Proz. angrenzen können. Diese spontane Trocknung,

die sich gerade bei Kartoffeleiweißschäumen gut beobachten läßt, ist bisher noch keineswegs geklärt worden. Um eine einfache Synäreseerscheinung allein dürfte es sich hierbei wohl kaum handeln, da in abgeschlossenen, also wasserdampfgesättigten Räumen keine derartige spontane Trocknung des Schaumes eintritt. Die oberflächlich getrockneten Schaumschichten scheinen sich vielmehr infolge innerer Spannungen des Schaumgerüstes zusammenzurollen, wodurch dann wiederum neue, noch feuchte Schaumschichten freigelegt werden. Photographische Zeitlupenaufnahmen könnten vielleicht eine Aufklärung dieses komplizierten Trockenvorganges geben.

Die oben geschilderten Schwierigkeiten führen dazu, daß man sich bei der Untersuchung von Schäumen oftmals ungewöhnlicher und indirekter Methoden bedienen muß. Um beispielsweise die Anreicherung eines Stoffes im Schaum zu bestimmen, wird man zweckmäßigerweise die Verarmung der Ausgangslösung bezüglich des betreffenden Stoffes und die Verringerung des Anfangsvolumens der Lösung bestimmen und aus diesen beiden Daten die Anreicherung des Stoffes im Gesamtschaum berechnen. Ebenso wird man das spezifische Gewicht bisweilen auf indirektem Wege für einen bestimmten Zeitpunkt genauer bestimmen können als durch direkte Wägung. Wenn ein Liter Ausgangslösung bei vollständiger Zerschäumung 20 Liter Schaum bildet, dann kann man bei einem spez. Gew. 1,0 der Ausgangslösung und bei Vernachlässigung des Gasgewichtes annehmen, daß das spez. Gew. des Gesamtschaumes bei seiner Entstehung 0,05 beträgt. Durch Bestimmung des jeweiligen Schaumvolumens und der Tropfwassermenge kann man das spez. Gew. des Gesamtschaumes für jeden beliebigen Zeitpunkt mit größerer Genauigkeit angeben, als es mit Hilfe von direkten Wägungen möglich wäre.

Zu diesen Komplikationen bei der Untersuchung von Schäumen tritt nun noch die Tatsache, daß z. B. ein wasserarmer Kartoffeleiweißschaum die Eigenschaften eines spröden pulverisierbaren Körpers zeigen kann, daß er andererseits bei rascher Entstehung als „nasser" Schaum sich wie eine leichtbewegliche Flüssigkeit verhält, während er bei langsamer Entstehung äußerst zähe ist und auch auf starkem Gefälle nicht mehr zum Fließen gebracht werden kann.

Die in Tab. I wiedergegebenen Versuche über den Widerstand des Schaumes gegen die Bewegung in Rohren zeigen, daß der Kartoffeleiweißschaum eine hohe und mit der Zeit noch zunehmende Zähigkeit besitzt. Die weiteren Versuche jedoch zeigen, daß der Schaum gleicher Beschaffenheit auch eine Kompressibilität besitzt, wie sie in ähnlich hohem Maße sonst nur bei Gasen auftritt. Aus dem Zusammentreffen dieser beiden Eigenschaften, hoher Zähigkeit und Kompressibilität, resultiert die Erscheinung der Druckspeicherung beim Durchgang des Schaumes durch verengte Rohrquerschnitte.

7. Für die zweckmäßigste Gestaltung der Zerschäumungsapparaturen ergibt sich aus diesen Versuchen folgendes:

Da der Druck einer verhältnismäßig hohen Flüssigkeitssäule erforderlich ist, um eine Eiweißschaumsäule in einem Rohre in Bewegung zu setzen, und da dieser notwendige Druck bei größeren Rohrquerschnitten erheblich geringer wird, muß das Tropfwasser durch ein möglichst weites Rohr zur Filterplatte zurückgeleitet werden. Der Austritt des Rücklaufrohres muß gegen die aufsteigenden Gasblasen abgeschirmt werden, damit jede Behinderung des Flüssigkeitsrückstromes vermieden und eine ständige Versorgung der Filterplatte mit Schäumerlösung gewährleistet wird.

Querschnittsverengerungen (und scharfe Krümmungen) des Zerschäumerrohres sollten nach Möglichkeit vermieden werden, um eine zu starke Druckspeicherung zu verhindern. Findet der Schaum bei seinem Aufstieg einen zu hohen Widerstand, so entweicht das Gas bei einem bestimmten Drucke, der der Höhe der Tropfwassersäule entspricht, anstatt durch das Schaumsteigrohr zu gehen, durch das Tropfwasserrückflußrohr.

Auch der Austritt des Schaumes aus dem Sammelgefäß sollte möglichst unbehindert erfolgen. Eine Querschnittsverengerung und die dadurch hervorgerufene Druckspeicherung verursacht zwar keine Störung des Flüssigkeitskreislaufes, da der Druck gleichmäßig auf Steigrohr und Flüssigkeitsspiegel lastet, erhöht jedoch unnötigerweise den zur Durchführung der Zerschäumung erforderlichen Betriebsdruck.

Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, daß ein Eiweißschaum sich beim Durchgang durch Rohre wie eine zähe Flüssigkeit, bei Kompression und Entspannung dagegen wie ein Gas verhält.

2. Beim Durchgang durch verengte Rohrquerschnitte tritt infolge der hohen Zähigkeit und gleichzeitigen Kompressibilität des Schaumes die spezifische Eigenschaft einer „Druckspeicherung" auf.

3. Es werden Vorschläge zur Vermeidung der durch Druckspeicherung bei Zerschäumungsapparaturen hervorgerufenen Störungen gemacht.

Der Verfasser dankt Herrn Prof. Wo. Ostwald für sein Interesse an der vorliegenden Arbeit und der Märkischen Seifen-Industrie, Witten für die finanzielle Ermöglichung der Versuche.

Zur Kenntnis der Melanoidine.

Von Curt Enders (München). (Eingegangen am 30. September 1938.)

(Aus der wissenschaftlichen Station für Brauerei München.)

Nomenklatur.

Während man in älteren Arbeiten nicht selten unter Melanoidinen auch die jetzt als Huminstoffe schlechthin bezeichneten gelbbraun gefärbten Zersetzungsprodukte organischer Stoffe verstand und keine klare Unterscheidung gegenüber den bei der Eiweißhydrolyse entstehenden gefärbten Zersetzungsprodukten (1) und den Melaninen traf (2), als welche man heute jene Farbstoffe wuchernder Gewebe bezeichnet, die höchstwahrscheinlich unter Mitwirkung von Oxydasen aus den zyklischen Bestandteilen des Eiweißes entstanden sind (3), gebraucht man seit Maillard (4) den Ausdruck „Melanoidine" zweckmäßig ausschließlich für die aus Aminosäuren und Zuckern bei verhältnismäßig niederen Temperaturen leicht entstehenden gelbbraunen, kolloiden Farbstoffe von saurer Natur. Man hat — nicht ohne gewisse Berechtigung — auch die Bezeichnung „Aterine" oder „Orphneine" für diese Körper — allerdings ohne Erfolg — vorgeschlägen (5).

Vorkommen.

Entsprechend dem Vorkommen von Aminosäuren bzw. hochmolekularen Eiweißspaltprodukten und von Zuckern treten die Melanoidine in verschiedenen Produkten der Nahrungsmittelindustrie auf. Als die färbenden Bestandteile des Malzes hat sie wohl erstmalig Ling (6) erkannt. Maillard (7) bemerkte bereits, daß die braunen Farbstoffe gebackenen Brotes auf die Melanoidinreaktion zurückzuführen sind und wies darauf hin, daß auch die gelbbraunen Färbungen, die beim Eindampfen von Zuckersyrup entstehen können, durch die Reaktion zwischen Zucker und Melasse entstanden sind. Nach Paine, Gerther und Lothrop (8) ist das Dunkelwerden von Honig sowohl beim Erhitzen als auch beim Aufbewahren bei Zimmertemperatur durch Melanoidinbildung verursacht. Die Farbe der Biere besteht neben geringen Mengen an Flavonen und Karotinoiden (α- und β-Karotin) sowie Xanthophylle (9) in erster Linie aus Melanoidin, wie die Trennung mit Hilfe der chromatographischen Adsorptionsanalyse ergab (10). Auf die von Maillard (7) erstmalig ausgesprochene Vermutung, daß die der Melanoidinbildung zugrunde liegende Reaktion zwischen Zuckern und Aminosäuren die Ursache der Huminsäurebildung in der Natur ist und somit eine zentrale Bedeutung sowohl im ständig stattfindenden Vermoderungsprozeß der Natur als auch schließlich bei der Entstehung der Kohle einnimmt, wird später näher eingegangen.

Bedeutung.

Die Bedeutung der Melanoidine als färbende Komponenten des Darrmalzes für den Brauprozeß wurden erstmalig von Lintner (11) erkannt und von Ruckdeschel (12) und späterhin von Lüers und Nishimura (13) eingehend untersucht. Die Abnahme des formoltitrierbaren Stickstoffs und die Kohlensäureentwicklung im enzymatisch bereits weitgehend geschwächten Darrmalz sind die analytisch faßbaren Beweise für die in einer Farbvertiefung sich äußernden Melanoidinbildungen. Die Kenntnis der Faktoren, die diese Reaktion beherrschen, ist für die Technologie der Gewerbe, in denen die Melanoidine auftreten, von praktischer Bedeutung.

Die starke Abhängigkeit der Melanoidinbildung vom Wassergehalt gebietet zur Erlangung lichter Farben von Darrmalz eine möglichst rasche Senkung des Wassergehaltes von Grünmalz auf den Darren anzustreben.

Die Tatsache, daß Malzkeime besonders reich an Aminosäuren sind, wird in einem Patent (14) zur Herstellung von Farbebieren verwendet. Durch das Einbringen eines aminosäurereichen Malzkeimauszuges zu Zuckerlösungen, die aus Darr- oder Grünmalz hergestellt wurden, wird eine Steigerung der Farbbildung beim Eindicken erzielt.

Die Beobachtung, daß die Melanoidinreaktion bei Gegenwart von Bisulfit nicht eintritt (10), erklärt die Wirkung des besonders früher gern geübten Schwefelns zur Erlangung heller Malze. Durch Abbrennen von Schwefel oder Überleiten der schweflige-Säure-haltigen Heizgase aus schwefelreichen Kohlen über das Malz während des Darrprozesses wird die Melanoidinreaktion ge-

hemmt. Die entsprechende Wirkung wird in der Zuckerindustrie beim Einengen der Dicksäfte durch Zugabe geringer Mengen schwefliger Säure erzielt, die melanoidinartige Zufärbungen verhindern. Beidemale beruht die Wirkung der schwefligen Säure nicht auf einer Entfärbung von Melanoidin, sondern auf der Verhinderung der Melanoidinbildung.

Der Einfluß der Melanoidine auf die Bierqualität wurde mit Ausnahme einer Studie von Lüers (15), der fand, daß die hemmende Wirkung von Bier gegen die Zerstörungskraft von ultraviolettem Licht auf Mikroorganismen auf dem Gehalt an Melanoidinen beruht, erst neuerdings mit Löther (10) näher untersucht.

Bei einem Melanoidingehalt der dunklen Biere von 2 Proz. d. Trs. zeigen diese Körper einen angenehmeren Geschmack als übliche Bierfärbemittel. Aus exakten Schaumhaltigkeitsmessungen ergab sich der außerordentlich günstige Einfluß von Melanoidin auf die Schaumbildung von Bier. Die besseren Schaumeigenschaften vieler dunkler Biere werden wohl von dem höheren Melanoidingehalt derselben im Vergleich zu hellen Bieren hervorgerufen. Der Säurecharakter der Melanoidine ist sicher die Hauptursache für die stets höhere Azidität der dunklen Biere gegenüber den hellen.

Darstellung.

Die Herstellung einheitlicher, glukose- und glykokollfreier Melanoidinpräparate stößt auf ähnliche Schwierigkeiten, wie sie in der Huminsäurechemie bei der Darstellung reiner Präparate bekannt sind. Die Überführung in vollkommen unlösliches Melanoidin, wie sie durch wiederholtes Eindampfen und schließlich Herauslösen der löslichen Anteile schon von Maillard (7) und später dann auch von Ruckdeschel (12) vorgenommen wurde, brachte uns nur sehr dunkle Präparate mit anscheinend schon zu weit fortgeschrittenem Inkohlungsgrad. Außerdem waren auch diese Präparate nicht absolut frei von löslichen, wahrscheinlich höher dispersen Bestandteilen. Zur Bereitung eines einheitlichen Ausgangsmaterials für unsere Untersuchungen brachten wir ein Dehydratationsverfahren, das sich nach Versuchen mit Emmerich (16) in folgender Ausführung als am zweckmäßigsten erwies, zur Anwendung.

10 g Glykokoll und 40 g Glukose werden mit 60 ccm dest. Wasser 10 Stunden unter Rückfluß auf dem Sandbad gekocht. Schon nach kurzem Erwärmen tritt Gelbfärbung auf, die sich nach einiger Zeit zu einem dunklen Rotbraun vertieft. Nach Beendigung der Reaktion erstarrt der flüssige, jedoch hochviskose Kolbeninhalt beim Abkühlen zu einer gelatinösen Masse. Diese wird nach Zerdrücken mit einem Pistill mit der mehrfachen Menge Alkohol auf der Maschine 10 Minuten geschüttelt und hierauf abzentrifugiert bzw. abgesaugt. Nach zweimaligem Wiederholen dieses Dehydratationsvorganges — einmal mit Alkohol, einmal mit Azeton — wird das jetzt körnig gewordene Melanoidin mit Äther verrührt, abgesaugt und im Vakuum von den letzten Resten organischer Flüssigkeiten befreit. Die Prüfung eines wässerigen Auszuges einer kleinen Menge dieses „Standardmelanoidins" auf Zucker (mit β-Naphthol nach Molisch) und Aminosäure (mit Ninhydrin nach Abderhalden) muß bei richtiger Arbeitsweise die Abwesenheit dieser beiden Reaktionskomponenten ergeben. Dieses Standardmelanoidin dürfte nach den Löslichkeitsverhältnissen ein Gemisch von allerdings nicht sehr unterschiedlichen Dispersitätsgraden einer chemisch höchstens im Entkohlungsgrad geringfügige Schwankungen aufweisenden Substanz darstellen.

Bestimmung.

Die hohe Färbkraft wässeriger Melanoidinlösungen ließ die Anwendung einer kolorimetrischen Bestimmungsmethode, die eine quantitative Melanoidinbestimmung auch in verunreinigten Lösungen erlaubt (z. B. in Bier) (10) angebracht erscheinen. Als sehr zweckmäßig erwies sich die Verwendung des lichtelektrischen Kolorimeters nach Lange (17). Melanoidine aus anderen Komponenten als Glukose und Glykokoll ergeben für dieses Instrument sich geringfügig unterscheidende Eichkurven (18).

Eigenschaften.

Maillard (4) beobachtete schon die Alkalilöslichkeit der Melanoidine und ihre Wiederfällbarkeit mit Säuren. Eingehendere Untersuchungen über die Eigenschaften dieser Farbstoffe stellte dann Ruckdeschel (12) an: Er konstatierte die Löslichkeit in Wasser bzw. nach Dehydratisieren mit organischen Lösungsmitteln oder durch Trocknen das Auftreten einer unlöslichen Dispersitätsmodifikation sowie ihre Löslichkeit in Glyzerin und Neutralsalzlösungen (Zinksulfat, Ammonsulfat, Natriumchlorid). Mit Kulturhefe konnte er keine Vergärbarkeit feststellen. Ruckdeschel weist auch schon auf die saure Natur der Melanoidine hin, sowie ihre Fähigkeit, mit Schwermetallen unlösliche Niederschläge zu bilden. Die starke Temperaturabhängigkeit der Viskosität, die Bildung stabiler Schäume an der Luft, der Dichroismus, das Quellungsvermögen

von teilweise dehydratisiertem Melanoidin und dessen Koagulation durch Elektrolyte, Neutralsalze, Azeton und bei der Kataphorese charakterisieren die Melanoidine als Emulsionskolloide. Schließlich wird von Ruckdeschel die schwere Dialysierbarkeit und die leichte Adsorbierbarkeit an Tierkohle schon erwähnt. W. Windisch und V. Bermann (19) bestimmten die „Eisenzahl" eines aus Alanin und Glukose hergestellten, nicht gereinigten Melanoidinpräparates in einer Konzentration von 1,2 Proz. zu 18,75. Von V. Bermann (20) wurde später die intensive Fluoreszenz der Melanoidine im ultravioletten Licht hervorgehoben.

Die Azidität einer 1proz. Melanoidinlösung wurde zu p_H:3,17 bestimmt. Dieser stark saure Charakter der Melanoidine drückt sich in ihrem Salzbildungsvermögen und ihrer Flockung durch starke Säuren aus. Er zeigt sich deutlich beim Kataphoreseversuch, bei dem eine Umladung im Gebiet von p_H 3,0—12,0 nicht eintritt (10). Das Äquivalentgewicht eines aus Glukose und Glykokoll erhaltenen adsorptiv gereinigten Melanoidinpräparates wurde durch Enders und Fries (17) durch Leitfähigkeitstitration zu 248, durch potentiometrische Titration zu 236 ermittelt.

Bemerkenswerterweise sprechen die gegen chemische Reagenzien sehr widerstandsfähigen und reaktionsträgen Melanoidine auf zwei typische Gruppen von Farbreaktionen an: Erstens auf die aus dem Pauli'schen Histidinreagens entwickelten Diazoreagenzien auf den Imidazolring, wie z. B. p-Nitranilin (21) und p-Aminobenzoesäureäthylester (22). Der durch das Zusammenbringen der entsprechenden Diazokomponenten mit der histidinhaltigen Lösung entstehende tiefrot gefärbte Azofarbstoff kann durch Schütteln in organische Lösungsmittel, wie z. B. butylalkoholische Pyridinlösung, getrieben werden. Der mit Melanoidin sich bildende Azofarbstoff ist jedoch nur zum geringen Teil ausschüttelbar. Zweifellos ist die Färbung zum Teil auf ein bei der Melanoidinreaktion anfallendes, ungefärbtes Nebenprodukt zurückzuführen, denn es konnten durch langdauernde Extraktion von trockenem Standardmelanoidin aus Chloroform und Azeton nach Verdampfung dieser Lösungsmittel Spuren farbloser Rückstände erhalten werden, die mit diazotiertem p-Nitranilin einen stark rot gefärbten, quantitativ in Butylalkohol-Pyridin löslichen Azofarbstoff lieferten, mit dem Kapeller-Adler'schen Histidinreagenz jedoch nicht reagierten (23). Es scheinen also bei der Melanoidinreaktion als Nebenprodukte in Spuren Stoffe gebildet zu werden, die mit den Imidazol-Diazo-Reagenzien Diazofarbstoffe liefern, jedoch keinen direkt nachweisbaren Imidazolring enthalten. Einen sicheren Beweis hierfür brachte die Untersuchung eines Standard-Melanoidinpräparates und eines nicht dehydratisierten Rohmelanoidins durch Diemair und Fischler (24) auf die Anwesenheit von „Histobasen" mit Hilfe des überlebenden Meerschweinchendarms. Die Präparate sprachen zwar deutlich auf die Diazoreagenzien an, erregten im Darm jedoch keinerlei physiologische Reizwirkung.

Es muß aber auch Melanoidin selbst, und zwar um so stärker, je größer seine Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln (vornehmlich Alkohol) ist, direkt mit dem Diazoreagens reagieren, denn es zeigte sich, daß um so mehr vom gebildeten Azofarbstoff aus der Lösung ausgeschüttelt werden kann, je leichter alkohollöslich die betreffende Melanoidinfraktion ist. Wahrscheinlich ist die Kupplungsfähigkeit des Melanoidins abhängig von dem jeweiligen Dispersitätsgrad dieses kolloiden Farbstoffes, dafür spricht auch die Tatsache, daß es nicht gelang, Melanoidin in Fraktionen zu zerlegen, die entweder nur wasser- oder nur butylalkohol-pyridin-lösliche Azofarbstoffe bilden.

Die zweite charakteristische Eigenschaft der Melanoidine ist ihr ausgeprägtes Reduktionsvermögen gegenüber dem Harnsäurereagens auf Zystin (22), dem Folin'schen „Phenolreagens" zur Tryptophanbestimmung und in alkalischem Medium gegenüber Dichlorphenol-Indophenol (Tillmann's Reagens) (25). In melanoidinhaltigen Lösungen können diese Reagenzien daher nur mit Vorbehalt angewendet werden. Irgendwelche Reaktionsnebenprodukte, die das Melanoidin begleiten, dürften für dieses Reduktionsvermögen nicht verantwortlich zu machen sein, da selbst nach 12stündiger Extraktion eines Standardmelanoidins mit Chloroform seine Suspension eine intensive Bläuung des Phenolreagenzes hervorruft. Melanoidinlösungen lassen bis ins Ultraviolette keinerlei charakteristische Absorptionsbanden erkennen.

Reaktionsverlauf.

Als erste Phase der Melanoidine scheint eine schon beim Zusammengeben der wässerigen Lösungen von Zucker und Aminosäure bei gewöhnlicher Temperatur ohne besondere äußere Erscheinungen verlaufende Reaktion zwischen Zucker und Aminosäure stattzufinden.

Erstmalig berichtet wohl Ling (6) über eine ungefärbte Verbindung zwischen Asparagin und Glukose. Ruckdeschel (12) konnte durch Eindampfen einer wässerigen Glykokoll-Glukose-Mischung einen farblosen Syrup erhalten, aus

welchem nach 14tägigem Stehen über Phosphorpentoxyd im Vakuumexsikkator kurze Nadeln kristallisierten, die mit den normalen Bildern der Glukose- bzw. Glykokollkristalle nicht übereinstimmten. Da die Formoltitration keinerlei Amino-Stickstoff-Verbrauch erkennen ließ, glaubt Ruckdeschel das Auftreten der Kristalle auf eine anormale Kristallisation von Glukose oder Glykokoll in dem gelatinösen Syrup annehmen und die von Ling beobachtete erste Vereinigung zwischen Aminosäuren und Zuckern verneinen zu müssen. Etwa gleichzeitig wurde von Kostytschew und Brilliant (26) die Beobachtung gemacht, daß aus autolysiertem Hefemazerationssaft nach längerem Stehen desselben mit Zusatz von beträchtlichen Zuckermengen mit nach Stutzer bereitetem Kupferhydroxyd komplexe Körper ausgefällt werden können, die mit Eiweiß nicht identisch sind. In einer späteren Arbeit (26) wird von den gleichen Forschern gezeigt, daß sich diese, nunmehr als Zucker-Aminosäure-Verbindungen erkannten Körper, bei höherer Temperatur (55°) leichter bilden als bei niedriger (35°) und daß die Bindung der Komponenten eine recht lockere sein muß, da der Zucker nach Zerlegung des Kupferniederschlages wieder regeneriert werden kann, was auf die Aminosäure jedoch nicht zutrifft. Durch proteolytische Enzyme der Hefe bzw. durch Kochen mit Salzsäure sind diese Verbindungen nicht aufzuspalten. Da die Reaktion nur mit Monosen, mit Saccharose und Laktose jedoch erst nach deren Inversion eintritt, scheinen die Aldehydeigenschaften des Zuckers ausschlaggebend zu sein. Eine Kohlensäureabspaltung war nicht zu verzeichnen. Iwanoff (27) bestätigt im wesentlichen die Beobachtungen von Kostytschew und Brilliant. Neuberg und Kobel (28) machten, scheinbar unabhängig von früheren Feststellungen Grünhut und Webers (29), die Beobachtung, daß ein Gemisch von Fruktose und Alanin einen anderen optischen Drehwert liefert als Fruktose allein. Für Glukose bzw. Glykokoll konnten sie diese Feststellung jedoch nicht treffen. Auch scheint nach einigen Versuchen dieser Forscher die Vergärung von Fruktose bei Gegenwart von Alanin leichter vor sich zu gehen als bei Abwesenheit desselben. Borsook und Wasteneys (30) sowie Euler und Josephson (31) gelang der Nachweis, daß die polarimetrisch verfolgbare Reaktion auch zwischen Glukose und Glykokoll auftritt und um so stärker ist, je höher das p_H ist. Euler und Brunius (32) finden bei p_H 11 eine vollständige Bindung von Glukose an Glykokoll und schließen daher, daß diese Reaktion zwischen Glukose und Aminosäuren auch bei der Alkalität des Blutes in merklichem Umfange stattfinden kann. Pringsheim und Winter (33) finden ebenfalls das Kondensationsmaximum zwischen Zucker und Eiweiß bei einem bestimmten p_H. Sie glauben jedoch, daß sich diese Kondensation, die nach ihrer Ansicht wohl als glukosidische Bindung aufzufassen ist, dadurch zu erkennen gibt, daß in wässeriger, kochsalz- oder kalkwasserhaltiger Lösung reduzierende Zucker bei Anwesenheit von Eiweiß nicht mehr mit Fehling'scher Lösung nachweisbar sind. Die Tatsache, daß die Zuckerbestimmung nach Fehling bei Anwesenheit von Eiweiß stets zu niedere Werte liefert, ist nach Neuberg und Simon (34) jedoch nicht auf eine Kondensation, sondern darauf zurückzuführen, daß Cu_2O durch Eiweiß als Schutzkolloid in Lösung gehalten wird. Sörensen und Lorber (35) halten die von Pringsheim und Winter (33) angegebene Methode für ungeeignet, weil die ursprünglich vielleicht vorhanden gewesene Gleichgewichtslage durch die Einführung der angewendeten Reagenzien in das System sicher vollkommen verändert wird. Auch Euler und Brunius (36) sind der Ansicht, daß Methoden, die in das System Aminosäure—Zucker direkt eingreifen und zur quantitativen Verfolgung dieser Reaktion verwendet wurden, wie z. B. die Bestimmung des Formolstickstoffs nach van Slyke zweifelhaft sind, da der Säuregrad des van-Slyke-Reagenzes bereits ausreichen kann, um eine Spaltung des Zucker-Aminosäurekomplexes hervorzurufen. Mit der von solchen Schwächen freien Methode der Ermittlung der Gefrierpunktserniedrigung wurde von Euler, Brunius und Josephson (37) die Gleichgewichtskonstante einer wässerig-alkoholischen Lösung von Glukose und Glykokoll bei p_H 9,25—9,5 zu 2 ermittelt; für Alanin und Glukose zu 0,7. Das Gleichgewicht stellt sich bei Zimmertemperatur in 30—40 Stunden ein. Nach Frankel und Katchalsky (38) tritt die durch p_H-Messung verfolgbare Reaktion zwischen Aminosäuren und Zuckern nur bei Aldozuckern, und zwar nur im Bereich p_H: 4,5—11 ein. Die Verbindung von Glukose und Aminosäure besitzt nach Borsook und Wasteneys (30) sowie Euler, Brunius und Josephson (37) die Fähigkeit, Methylenblau in Wasserstoffatmosphäre zu reduzieren. Diese Beobachtung deckt sich mit der bereits früher durch Ling und Nanji (39) gefundenen Tatsache, daß Glukoseammoniak stärker reduziert als gewöhnliche Glukose. Die von Ghosh und Rakshit (40) beobachtete Hemmung des Glyzins auf die Oxydation von Zuckern durch Luft in Gegenwart dieser Aminosäure scheint auch auf die Vereinigung zwischen Glukose und Glyko-

koll bzw. die stärkere Reduktionswirkung dieses Systems zurückzuführen zu sein. Nach Haehn und Pülz (41) steht das aus einer Aminosäure, einem Aldehyd und einem Phosphatpuffer zusammengesetzte System, das bei 75° eine sehr verdünnte Methylenblaulösung rasch entfärbt, in seiner Wirkung dem Schardinger'schen Milchenzym nahe. Durch diese Forscher wurde gefunden, daß diese Reaktion bei p_H:6,36 nicht mehr angeht, bei steigendem p_H mit zunehmender Geschwindigkeit verläuft, jedoch von p_H 11 ab ohne Amin bereits durch den Aldehyd allein ausgelöst wird [s. vorher Frankel und Katchalsky (38)]. Lieben und Bauminger (42) finden, daß die Aminosäuren in den von ihnen aus physiologischem Interesse studierten Zucker-Aminosäuregemischen nicht wesentlich angegriffen werden. Sie nehmen daher eine Zucker-Aminosäureverbindung an, die bei p_H 8 leichter dem oxydativen Abbau unterliegt als der Zucker allein, halten es aber auch für möglich, daß diese Verbindung bald wieder zerfällt und der wieder freiwerdende, nunmehr aktivierte Zucker leichter abgebaut wird als die gewöhnliche Hexose. Das stöchiometrische Verhältnis 1,5 g Glukose:1 g Glykokoll scheint optimal zu sein. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß die von Euler und Martius (43) bzw. Euler und Johansson (44) bei der Alkalibehandlung der Glukose gefundenen hochreduzierenden Zuckerderivate (Reduktone) einen wesentlichen Bestandteil auch dieser reduzierenden Zucker-Aminosäuregemische ausmachen.

Über die Natur der Bindung zwischen Zuckern und Aminosäuren sind keine überzeugenden Untersuchungen bekannt, mit Ausnahme einiger Arbeiten von Maurer (45), der Zucker und Aminosäuren in N-glukosidischer Bindung durch Lösen von Azetobromglukose in Sarkosinester vereinigte. Die Reaktion verläuft nicht einheitlich, was auf die Reaktionsfähigkeit der beiden Wasserstoffatome am Glykokollstickstoff zurückzuführen ist. Der isolierte Syrup bräunt sich beim Stehen, somit kann man also annehmen, daß auch der ersten Phase der Melanoidinreaktion eine N-glukosidische Bindung zwischen Aminosäure und Zucker zugrunde liegt. Dem widerspricht jedoch der Befund Lieben und Getreuer's (46), daß die oben erwähnten reduktiven Eigenschaften des Systems Zucker—Aminosäure in Phosphatpuffer in gleicher Weise bei synthetisch hergestellten Schiff'schen Basen aus Azetaldehyd und Äthylamin anzutreffen sind. Dies spricht dafür, daß die Reaktionsfähigkeit des Systems Zucker—Aminosäure durch die Bildung einer Schiff'schen Base hervorgerufen wird.

Wenn sich aus diesen verschiedenen Einzeluntersuchungen auch kein endgültiges Bild über die Art dieser bei gewöhnlicher Temperatur erfolgenden Bindung zwischen Zucker und Aminosäure bzw. den Mechanismus des entstehenden Redoxsystems ergibt, so kann doch mit Sicherheit angenommen werden, daß diese die erste Phase der Melanoidinbildung darstellen, denn die schon erwähnten, stark reduzierenden Eigenschaften des Melanoidins gegenüber dem Folin'schen Phenolreagens und Tillmann's-Reagens sowie das positive Ansprechen auf das von Diemair modifizierte Pauly'sche Diazoreagens zum Nachweis des Imidazolringes sind bereits im farblosen Zucker-Aminosäuregemisch anzutreffen (23). Versuche, die Zusammenlagerung der Zucker und Aminosäuren zu instabilen Komplexen und den zwangsweise anzunehmenden Zerfall derselben in niedermolekulare Teilstücke durch viskosimetrische Messungen zu demonstrieren, brachten kein befriedigendes Ergebnis (47).

Daß die Bildung des braunen Melanoidinfarbstoffes nicht nur auf eine Reaktion zwischen Zuckern einerseits und Aminosäuren bzw. Aminen, die mit den verschiedenen in Frage kommenden Komponenten (Fruktose, Glukose, Mannose, Pentosen, Disaccharide usw. sowie den verschiedensten Aminosäuren und Aminen) schon zum Teil von Maillard (4), später dann von Ruckdeschel (12) und beiläufig auch von Lieben und Getreuer (46) beschrieben wurde, zurückgeht, sondern daß ihr ganz allgemein eine Reaktion zwischen der freien Karbonylgruppe (von Zuckern, Aldehyden oder Ketonen) und der Aminogruppe (von Aminosäuren oder Aminen) zugrunde liegt, wurde mit Löther (48) festgestellt.

Es wurde untersucht, wie Aldehyde mit fallender Kohlenstoffzahl, also von den Zuckern (Glukose) bis zum einfachsten Aldehyd, dem Formaldehyd, mit Glykokoll unter Farbbildung reagieren. Entsprechend den Bedingungen der maximalen Melanoidinbildung nach Maillard (4) wurden je zwei Mol. Aldehyd mit einem Mol. Glykokoll sowohl in wässeriger Lösung als in reinen Substanzgemischen auf siedendem Wasserbad und im Metallbad bei 150° zur Reaktion gebracht. Es wurde die Zeit gemessen, bis ungefähr gleiche Farbtiefe (dunkelbraun) erhalten war.

Als Parallelversuch wurden jeweils die einzelnen Komponenten unter gleichen Bedingungen erhitzt; sie blieben farblos, mit Ausnahme der Glukose, welche im Metallbad nach ca. 3 Minuten gelbbraun wurde. Die Farbintensität war nur eine Spur der mit Glykokoll zusammen erzielten.

Tabelle I.

	100° mit Wasser	100° ohne Wasser	150° ohne Wasser
Formaldehyd	30 Min.	—	10 Min.
Ameisensäure	einige Stdn.	einige Stdn.	$1^1/_2$ Min.
Azetaldehyd	10 Min.	—	—
Glyoxal	5 Min.	5 Min.	sofort
Diazetyl	4 Min.	7 Min.	2 Min.
Glyzerinaldehyd	20 Min.	15 Min.	1 Min.
Glukose	30 Min.	einige Stdn.	7 Min.

Die Tabelle zeigt, daß im Prinzip auch die einfachsten Aldehyde zur Melanoidinbildung fähig sind. Das Maximum der Farbbildungsfähigkeit liegt beim Glyoxal und seinen Derivaten. Die Reaktion erfolgt mit diesen Komponenten bei gewöhnlicher Temperatur in einigen Stunden, bei 130° augenblicklich unter Aufblähen (CO_2-Entwicklung).

Nachdem die Fähigkeit der Karbonylgruppe mit Glykokoll als Vertreter der Aminosäuren zu reagieren erwiesen war, wurde untersucht, inwieweit die Aminogruppe des Glykokolls allein maßgebend für die Reaktion ist, indem die Karbonylkomponenten mit Ammoniak (wässerig und gasförmig) auf freier Flamme zur Reaktion gebracht wurden.

Tabelle II.

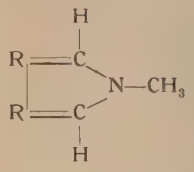
	mit Wasser	ohne Wasser
Formalin . . .	Urotropin	Urotropin
Ameisensäure .	—	nach mehrstd. Kochen
Azetaldehyd . .	Aldehydammon.	Aldehydammon.
Glyoxal	10 Minuten	zersetzt bei Schmelzpkt.
Diazetyl	15 Minuten	—
Glyzerinaldehyd	—	—
Glukose		–

Ammoniak bildet mit Glyoxal, Diazetyl, Glyzerinaldehyd braune Farbstoffe von typisch melanoidinähnlichem Aussehen. Bei den niederen Aldehyden wird die Melanoidinbildung durch Entstehen von Aldehydammoniakverbindungen verhindert. Die höheren Aldehyde und schließlich die Zucker reagieren ebenfalls, allerdings weniger intensiv als die β-Dikarbonyle (technische Anwendung bei der Zuckerkouleurfabrikation).

Um Einblick in den Mechanismus der Farbstoffbildung zu erlangen, wurden schon von Maillard (4) verschiedene Faktoren, die die Melanoidinreaktion beherrschen, studiert. Er beobachtete bereits die starke Kohlensäureentwicklung und schloß aus quantitativen Bestimmungen derselben, daß sie durch Dekarboxylierung des Glykokolls entsteht. Ruckdeschel (12) stellte fest, daß die Reaktion ohne jegliche Beteiligung des Luftsauerstoffes abläuft. Mit Hilfe der Formoltitration wies er auch nach, daß die Aminogruppe der Aminosäure tatsächlich in Reaktion tritt, und zwar derart, daß die erhaltenen Farbtiefen direkt proportional den jeweils verbrauchten Aminosäuremengen sind. Grünhut und Weber (29) bestätigten in umfangreichen Untersuchungen unter Anwendung der Formoltitration, der polarimetrischen Bestimmung der Änderung des Drehungsvermögens und der gewichtsanalytischen Bestimmung des Reduktionsvermögens mittels Fehling'scher Lösung die Beteiligung des Aminosäure-Stickstoffs an der Reaktion und finden für Glutaminsäure, daß für jede in Reaktion getretene Aminogruppe auch eine Karboxylgruppe verbraucht wird, wobei ganz allgemein die Kohlensäureabspaltung langsamer vor sich geht als die Reaktion der Aminogruppe. Nach Watanabe (49) verschwinden in wässerigen Lösungen bei 100° Aminosäuren und Zucker in äquimolekularen Mengen, und es wird bei der Melanoidinreaktion zwischen Glukose und Asparagin aus letzterem Azetaldehyd gebildet, während bei Anwendung von Glykokoll nicht, wie anzunehmen wäre, Formaldehyd nachweisbar ist, da dasselbe mit überschüssiger Aminosäure sofort weiter reagiert, eine Erscheinung, die Ambler (50) bereits früher festgestellt hatte. Eine Erklärung für diesen Kondensationsmechanismus hat Tomiyama (51) gegeben. Eine exakte Verfolgung der Kinetik der Melanoidinbildung, aus der die außerordentlich starke Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit dieser Reaktion anschaulich hervorgeht, wurde jüngst mit Theis (23) durchgeführt. Aus einer weiteren Untersuchung derselben ergibt sich ein sprunghaftes Einsetzen der Farbbildung bei etwa p_H 4. Die Verlangsamung der fortschreitenden Reaktion dürfte außer auf die Konzentrationsverminderung der Komponenten auf eine Selbsthemmung, bedingt durch den starken Aziditätsanstieg mit zunehmenden Melanoidinmengen hervorgerufen werden. Über den Chemismus der Farbstoffbildung, insbesondere über die aus den Ausgangskomponenten Zucker und Aminosäure entstehenden Spaltprodukte, die ihrerseits dann zum Melanoidin führen, gehen die Meinungen sehr auseinander.

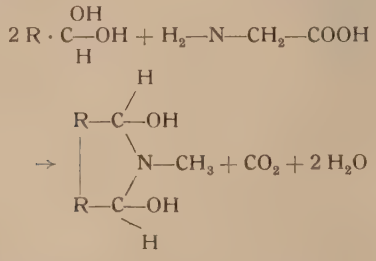
Maillard (7) vermutet, daß ein Molekül Glukose sich zunächst mit einem Molekül Aminosäure verbindet; an diesen Komplex lagern sich dann mehrere Moleküle Glukose an; unter Dekarboxylierung und Dehydratation entstehen dann wohl Doppelbindungen bzw. ganz neue Molekülkom-

plexe. Auch Ruckdeschel (12) kommt auf Grund der Analyse des gebildeten Farbstoffes über diese großzügige Vorstellung nicht hinaus und glaubt annehmen zu müssen, daß zwei Moleküle Glukose mit einem Molekül Aminosäure in Reaktion treten — unter Abspaltung von Kohlensäure aus der Karboxylgruppe der Aminosäure — und unter Wasseraustritt, Kondensation und Polymerisation zu einer Anreicherung von C-Atomen im Glukosemolekül, wodurch die dunkelbraune Farbe hervorgerufen wird, führt. Die Tatsache, daß bei der Zinkstaubdestillation von Melanoidin Pyrrol entsteht, führt ihn zu der Ansicht, daß das Farbstoffmolekül den Rest:



enthält, wobei R den veränderten Dextroserest darstellt.

Die Reaktion zwischen Zuckern und Aminosäuren könnte demnach nach folgender Gleichung verlaufen sein:



Grünhut und Weber (29) vertreten folgenden Reaktionsverlauf: In einem ersten Stadium reagieren die beiden Stoffarten derart miteinander, daß im Reaktionsprodukt noch die Aminogruppe vorhanden ist. Diese neuen komplexen Aminosäuren geben sich bei der Stufentitration zu erkennen. Von Anfang an unterliegen diese komplexen Aminosäuren einem zweiten Reaktionsstadium, bei dem die Aminofunktion des Stickstoffs, sei es durch Substitution, sei es durch Kondensation verlorengeht. Endlich geht als drittes selbständiges Reaktionsstadium die Karboxylgruppe durch Kohlensäureabspaltung zu Verlust. Das erhaltene Reaktionsprodukt dürfte ein Gemisch der Produkte dieser drei Reaktionsstadien sein.

Roxas (52) findet, daß bei der Bildung der braunen Farbstoffe aus Zuckern und Aminosäuren — allerdings in salzsauerem Medium — Furfurol ebenso rasch reagiert wie Zucker selbst, so daß er die Frage aufwirft, ob nicht vielleicht die intermediäre Bildung von Furfurol aus Zucker ganz allgemein der Melanoidinbildung vorausgeht.

Beckley (53) schließt sich dieser Vorstellung an und hält den natürlichen Humus für Polymerisationsprodukte von Oxymethylfurfurol, welches aus den Kohlehydraten unter katalytischer Wirkung der Aminosäuren entsteht, auf Grund der Tatsache, daß er bei der Bildung von humusähnlichen Substanzen aus Zucker mit Salzsäure Oxymethylfurfurol isolieren konnte. Es erscheint jedoch, da die Bildung von Furfurol bzw. Oxymethylfurfurol aus den Monosen nur bei Gegenwart von Mineralsäuren unter ziemlich extremen, jedenfalls den natürlichen Verhältnissen fremden Bedingungen erfolgt und ihre Bildung unter dem „katalytischen Einfluß" der Aminosäuren weder bewiesen ist noch wenig wahrscheinlich erscheint, das Auftreten von Furfurol nicht das allgemein gültige Prinzip, das der Melanoidinreaktion zugrunde liegen muß, zu sein, sondern ein unter den Bedingungen der Salzsäurehydrolyse möglicher Spezialfall. Das allgemeine Prinzip scheint die Entstehung von Aldehyden bzw. Diketonen aus den primär gebildeten Zucker-Aminosäure-Komplexen zu sein. Ohne prinzipielle Bedeutung ist die Tatsache, daß möglicherweise ein Teil der Aldehyde auch aus den Aminosäuren gebildet wird, nach dem von Neuberg und Kobel (54), Akabori (55) und Watanabe (49) angegebenen Reaktionsmechanismus, der die Oxydation der Aminosäuren durch Zucker nach folgendem Schema erklärt:

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß das bei der Melanoidinreaktion entstehende „Malz"-Aroma nach Akabori (55) auf nach dieser Reaktion aus Aminosäuren entstandene Aldehyde und nicht auf γ-Azetobutyraldehyd (Soyanal), den Kurono und Fukai (56) als Aromaträger bezeichnen, zurückzuführen ist. Die von Neuberg und Kobel (54) erstmalig und später wieder von Hahn und Schaler (57) diskutierte Möglichkeit, daß das sehr reaktionsfähige Methylglyoxal — „das treibende Agens" — als Spaltprodukt der Kohlehydrate auftritt und dann weiterhin zur Melanoidin- bzw. Huminsäurebildung führt, erscheint auch insofern wahrscheinlicher als die „Furfuroltheorie", als mit Löther (48) gezeigt wurde, daß α—α'-Diketone, wie z. B. Glyoxal, Diazetyl in maximaler Reaktionsgeschwindigkeit, zu Melanoidinen führen. Der einzige Hinweis über den Chemismus der Farbstoffbildung aus den Aldehyden dürfte einer Arbeit von Lieben und

Getreuer (46) zu entnehmen sein. Sie sprechen in Fortsetzung der Untersuchungen von Haehn und Pülz (41) auf Grund umfangreicher Versuche, in denen die Methylenblauentfärbung und die zum Teil beobachtete Bildung von „braunen Kondensationsprodukten" der Aldehyd-Aminosäuren-Gemische (im Phosphatpuffersystem) studiert wurde, die Vermutung aus, daß die primär aus Aminosäuren bzw. Aminen und den Aldehyden entstehenden Schiff'schen Basen durch eine mit der Hydrierungsfähigkeit der Schiff'schen Basen irgendwie gekoppelte „Verharzung" zu den braunen Kondensationsprodukten führen. Die von Fischer und Marschall (58) gefundene Katalyse der Aldolkondensation durch Aminosäuren sowie die mit Löther (10) gefundene absolute Hemmung der Melanoidinbildung durch Bisulfit würde dieser Vorstellung entsprechen. Der unverhältnismäßig rasche Verlauf der Melanoidinreaktion wäre somit unter Zurückführung der Farbstoffbildung auf eine Art von — allerdings durch den direkten Einbau von Aminosäuren-N in das Melanoidinmolekül anzunehmenden modifizierten Form der — Aldolkondensation verständlich. Zur weiteren Aufklärung der Melanoidinreaktion wird sich die Vorstellung, daß es sich bei ihr im wesentlichen um eine Aldolkondensation handelt, als Arbeitshypothese zweifellos wertvoll erweisen.

Struktur.

Über die chemische Struktur der Melanoidine ist noch weniger bekannt als über die ihnen wahrscheinlich verwandten Lignine bzw. Huminsäuren. Ruckdeschel (12) glaubt auf Grund der Reaktionen eines durch Zinkstaubdestillation aus 5 g Melanoidin erhaltenen Öles (positive Fichtenspanreaktion, pyrrolähnlicher Geruch, bräunliche Verfärbung an der Luft, Entfärbung von Bromlösung) auf Anwesenheit von Pyrrolringen schließen zu dürfen.

Francis und Wheeler (59) schließen sich der Ansicht an, halten aber auch das Vorkommen von Furanringen im Melanoidin für nicht unwahrscheinlich. Roxas (52) meint, im Melanoidinmolekül Pyridinringe annehmen zu dürfen, die durch Ringbildung aus intermediär entstandenem Furfurol mit labilen H- bzw. NH_2-Gruppen von Histidin, Tryptophan oder Arginin entstehen. Er glaubt somit das mehrfach u. a. auch von Maillard (4) beobachtete Auftreten von Pyridin bei der Zersetzung von „Humus" erklären zu können. Nach Bermann (20) spricht das ausgeprägte Fluoreszenzvermögen der Melanoidine für heterozyklische Ringe in ihrem Molekül.

Neuere Untersuchungen über die Struktur der Melanoidine wurden von Enders und Mitarbeitern durchgeführt. Entsprechend der als Arbeitshypothese dienenden Ansicht, daß weitgehende Analogien zwischen den Melanoidinen und Huminsäuren herrschen, wurden die in der Huminsäurechemie verwendeten Methoden weitgehend berücksichtigt.

Enders und Löther (48) führten die Zinkstaubdestillation von Melanoidin in größerem Maßstabe durch.

Durch Extraktion mit Wasser gereinigtes, wasserunlösliches Melanoidin (aus 1 Mol. Glykokoll und 2 Mol. Glukose durch wiederholtes Eindampfen mit Wasser hergestellt) wurde mit der vierfachen Menge Zinkstaub und etwas Wasser zu einer Paste angerieben und dann aus der Retorte im Metallbad bei ca. 350° C in kleinen Anteilen destilliert. Als Vorlage diente eine eisgekühlte Volhard-Vorlage, an welche eine ebensolche, mit Wasser gefüllt, angeschlossen war.

Es zeigten sich einzelne Tröpfchen eines rotbraunen Öles von pyridinartigem Geruch. Die Vorlagen wurden jeweils ausgeäthert und die Auszüge vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet und nach Abtreiben des Äthers im Vakuum fraktioniert destilliert.

Angewendet: 300 g wasserunlösliches Melanoidin.

Erhalten:

1. Fraktion: 34—44°/30 mm Hg.
   2 Tropfen einer klaren Flüssigkeit von intensivem Pyridingeruch.
   Pikrat: F. P. 156° (unkristallisiert aus Wasser). Mischschmelzpunkt mit Pyridinpikrat gab keine Depression.
   Ehrlich: schwach positiv.
   Fichtenspanreaktion: negativ.
   Imidazolreagens: negativ.
   Folins Phenolreagens: negativ.
2. Fraktion: 153—160°/30 mm Hg.
   0,5 g einer grüngelben Flüssigkeit mit brenzlichem Geruch. Kein kristallines Pikrat isolierbar.
   Ehrlich: stark positiv (kirschrot).
   Fichtenspanreaktion: deutlich positiv.
   Imidazolreagens: stark positiv.
   Löslich in Salzsäure, fällt mit Natronlauge.
   Folins Phenolreagens: stark positiv.
3. Fraktion: 160—190°/30 mm Hg.
   Hellgelbes Öl, das anfänglich klar, dann trüb überging und sich in zwei Schichten absetzte.
   Untere Schicht: ca. 0,8 g.
   Obere Schicht: ca. 2,5 g.
   Kein kristallines Pikrat isolierbar.
   Ehrlich: sehr stark positiv (kirschrot).
   Fichtenspanreaktion: sehr deutlich.
   Imidazolreagens: stark positiv.
   Brenzgeruch; in Salzsäure löslich, fällt in Natronlauge.
   Folins Phenolreagens: stark positiv.

Beim Ausäthern der Vorlagen blieb eine gelbrot gefärbte Flüssigkeit zurück, die sich durch Zusatz

von Natronlauge zum Teil in Äther treiben ließ. Nach dem Verjagen des Äthers resultierten 0,5 g eines braunen Öles mit eigenartigem süßlichem Geruch.

Kein Pikrat.
Ehrlich: negativ.
Fichtenspanreaktion: negativ.
Imidazolreagens: positiv.
Löslich in Salzsäure, unlöslich in Natronlauge.

Der Befund Ruckdeschel's (12), daß bei der Zinkstaubdestillation von Melanoidin Pyrrol entsteht, wird somit, besonders durch den positiven Ausfall der Ehrlich'schen Reaktion mit p-Dimethylaminobenzaldehyd, sichergestellt. Die Isolierung und Identifizierung bestimmter Pyrrolkörper gelang nicht. Das Auftreten von Pyridin ist in Anbetracht der brutalen Bedingungen nicht überraschend und unter Umständen auf unübersichtliche Nebenreaktionen zurückzuführen. Es kann aber auch ein Hinweis auf möglicherweise, der Formulierung Ruckdeschel's entsprechend, primär entstandenes N-Methylpyrrol sein, welches durch thermische Ringerweiterung über α-Methylpyrrol in Pyridin überzugehen vermag (60).

Der positive Ausfall der Farbreaktion mit diazotiertem p-Nitranilin, die auf Pyrrol nicht anspricht, weist auf die Anwesenheit von Imidazolkörpern in den Produkten der Zinkstaubdestillation hin. Ob diese nun aus dem Melanoidinmolekül stammen oder mit den farblosen, auf das „Imidazolreagens" positiv ansprechenden Begleitsubstanzen des Melanoidins identisch sind, konnte noch nicht entschieden werden. Die Bildung dieses Imidazolringes im Verlaufe der Melanoidinreaktion ist jedoch nicht unwahrscheinlich, wenn man an das maximale Melanoidinbildungsvermögen von Glyoxal und Derivaten mit Aminosäuren und auch mit Ammoniak denkt, denn durch die Arbeiten von Debus (61) sowie Windaus (62) und Mitarbeitern ist ja bekannt, daß Glyoxal mit Aldehyden und Ammoniak, die ja alle wahrscheinlich in der ersten Phase der Melanoidinreaktion auftreten, leicht den Imidazolring zu bilden vermag.

Diese Befunde sowie die Tatsache, daß der N-Gehalt von Standardmelanoidin nach wiederholtem Lösen in Alkali und Fällen mit Säure keine Abnahme erfährt (23), stellen jedenfalls sicher, daß der N-Gehalt ein integrierender Bestandteil des Melanoidins ist. Weitere Aufschlüsse über die Art seiner Bindung wird wohl erst die nähere Untersuchung der noch stickstoffreichen primären, hochmolekularen Abbauprodukte der Peroxydoxydation des Standardmelanoidins (siehe S. 83) ergeben.

Der Versuch, durch Selendehydrierung (9) zu einem faßbaren Abbauprodukt zu gelangen, schlug fehl.

12 g Melanoidin wurden mit 10 g pulverisiertem Selen mit aufgesetztem Rückflußkühler zuerst 5 Stunden auf 240° und dann 70 Stunden auf 350° erhitzt. Es entwichen Ströme von Selenwasserstoff. Das Produkt ging mit rotbrauner Farbe in Äther. Nach Verjagen desselben blieben Schmieren zurück, die nicht zur Kristallisation gebracht werden konnten.

Der oxydative Abbau von Melanoidin mit Salpetersäure brachte Ruckdeschel (12) lediglich ein Produkt, das beim Verdünnen der Oxydationslösung mit Wasser als flockiger Niederschlag ausfiel, der sich in der Hitze in salpetersäurehaltigem Wasser löste. Löther (48) erhielt bei der Salpetersäureoxydation von Melanoidin lediglich Oxalsäure. Theis (23) konnte durch den Salpetersäureabbau von Melanoidin unter verschiedensten Bedingungen folgende Körper in den angegebenen Maximalausbeuten isolieren:

Oxalsäure	38 Proz.	des angewendeten Melanoidins
Glykolsäure	0,5 Proz.	
Bernsteinsäure	0,8 Proz.	
Pikrinsäure	0,1 Proz.	
Dioxybenzoldikarbonsäure	0,1 Proz.	

Die Anwesenheit der, wenn auch geringen Mengen an aromatischen Körpern spricht dafür, daß im Melanoidinmolekül aromatische Ringe enthalten oder wenigstens vorgebildet sind. Die Melanoidinreaktion vollzieht also aus aliphatischen Komponenten unter mildesten Bedingungen eine 6-Ringsynthese. Dem entspricht das Ergebnis der Bromierung in der Hitze. Die außerordentlich hohe Ausbeute an Oxalsäure ist vielleicht auf das als Ausgangsmaterial der Melanoidinherstellung mitverwendete Glykokoll zurückzuführen; vielleicht weist sie auch darauf hin, daß im Melanoidinmolekül noch Kohlehydratreste in kettenförmiger Anordnung vorliegen und beim oxydativen Abbau durch Salpetersäure ähnlich wie jene in erster Linie in Oxalsäure übergeführt werden. Bei diesem oxydativen Abbau entstehen jedoch, selbst bei Anwendung von konz. Salpetersäure in der Hitze, zunächst hochmolekulare Abbauprodukte mit einem, dem ursprünglichen Melanoidin gegenüber kaum verminderten Stickstoffgehalt. Demnach zerfällt der kolloide Farbstoff als solcher zwar leicht unter der Einwirkung der Salpetersäure, jedoch nur in die ihm zugrunde liegenden „Mizellen" mit vielleicht niedrigerem Dispersitätsgrad. Das eigentliche Gerüst ist wahrscheinlich oxydationsbeständig, führt jedoch, falls der Angriff eingeleitet ist, schnell — vielleicht über Glykolsäure — bis zur Oxalsäure. Beim oxydati-

ven Abbau von Standardmelanoidin mit 40proz. Wasserstoffsuperoxyd entstehen in der ersten Phase hellgelbe, dem Melanoidin nicht mehr ähnliche, noch hochmolekulare Körper; die extreme Oxydation führt in der Hauptsache zu Essigsäure. Die zeitliche Verfolgung der Peroxydoxydation durch bilanzmäßige Ermittlung der jeweiligen Azidität, Gesamtstickstoff, Ammonstickstoff, Natronlauge-Azidität, Silbersalzausbeute, Stickstoffgehalt der aus dem Oxydationsrückstand isolierbaren Silberverbindungen ergab, daß bei genügend langer Oxydationsdauer der gesamte Stickstoff des Melanoidins im wesentlichen in Ammoniak übergeführt werden kann. Durch Einhaltung der zur Erfassung von definierten Zwischenprodukten sich aus diesen Bilanzstudien ergebenden günstigsten Bedingungen konnte neben einer Reihe nicht näher identifizierbarer Körper aus Standardmelanoidin isoliert werden:

Ameisensäure	1 Proz.	des angewendeten Melanoidins
Essigsäure	7,7 Proz.	
Glykolsäure	0,4 Proz.	
Bernsteinsäure	2,4 Proz.	
Traubensäure	Spuren	

Der Abbau mit Chlordioxyd nach Schmidt und Atterer (63) brachte nicht, wie erwartet, Maleinsäure, sondern nur Bernsteinsäure und Oxalsäure.

Die verschiedenen Analysendaten für Standardmelanoidin decken sich, wenn man die Fehlerhaftigkeit der Wasserbestimmung berücksichtigt, mit früheren Angaben leidlich. Der niedere C-Gehalt der Präparate von Enders und Theis ist auf die vorsichtige Dehydratation des Melanoidins, die eine Inkohlung weitgehend ausschließt, zurückzuführen.

	C Proz.	H Proz.	N Proz.	O Proz.
Enders und Theis (23)	54,73	5,17	5,04	35,06
Ambler (50)	60	5,0	3,5	31,5
Ruckdeschel (12) .	59,5	4,9	5,3	34,3
Maillard (4)	59,1	5,0	4,6	31,3

Unter Zugrundelegung des von Enders und Fries (17) mit Hilfe der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten für Melanoidin ermittelten Molekulargewichtes von 1484 bzw. 1473 ergibt sich demnach für Standardmelanoidin folgende Bruttoformel:

$$C_{67}H_{76}O_{32}N_5.$$

Zur weiteren Auflösung dieser Formel wurde mit Theis (23) eine Reihe von Gruppenbestimmungen durchgeführt, aus deren Ergebnissen sich folgende Differenzierung des Sauerstoffs im Melanoidinmolekül erkennen läßt:

8 alkoholische OH-Gruppen,
2 Karbonylgruppen,
3 phenolische OH-Gruppen,
5 Karboxylgruppen.

Die Melanoidinformel kann also auch wie folgt geschrieben werden:

$$C_{55}H_{50}O_9N_5(OH)_{8\text{alkohol}}(OH)_{3\text{phenol}}(CO)_2(CH_2COOH)_5.$$

Die Analogien zwischen Melanoidinen und Huminsäuren.

Die überraschend schnell und zwanglos verlaufende Bildung des Melanoidins führt im Verein mit dem allgemeinen Vorkommen von Aminosäuren bzw. Eiweißzersetzungsprodukten und Zuckern bzw. Kohlehydrat-Spaltprodukten in der Natur zwangsläufig zu der Ansicht, daß diese Reaktion im Zersetzungsprozeß der pflanzlichen und tierischen Stoffe eine Rolle spielt. Ihre schon von Maillard bemerkten weitgehenden Übereinstimmungen mit den natürlichen Huminsäuren des Bodens in Aussehen und Löslichkeitsverhältnissen, im hohen Gehalt an Kohlenstoff, sowie ihrer Elementaranalyse sprechen dafür, daß dieser im Modellversuch mit synthetischen Aminosäuren und Zuckern bei verhältnismäßig niederer Temperatur demonstrierbare Reaktionsverlauf das Prinzip der Huminsäurebildung in der Natur ist. Die bereits bei verhältnismäßig niederen Temperaturen sowohl bei den Huminsäuren als auch bei den Melanoidinen einsetzende Inkohlung, die sich in einem starken Anstieg des prozentualen Kohlenstoffgehaltes äußert, läßt den Schluß gerechtfertigt erscheinen, daß hier ein Inkohlungsprinzip von wichtigster Bedeutung für die Natur vorliegt, das zweifellos sowohl zu den ständig stattfindenden „Vermoderungsprozessen" als auch zur Bildung der Naturkohle selbst in direkter Beziehung steht.

Während Maillard das scheinbar sinnfälligste Unterscheidungsmerkmal der Melanoidine gegenüber den Huminsäuren, nämlich ihren Stickstoffgehalt, sorgfältig abwägend als kein prinzipielles Argument gegen die ursächliche Verwandschaft der beiden Stoffklassen erkannte, ist nach Ansicht anderer Forscher (64), die den Stickstoffgehalt der Huminsäuren lediglich als Verunreinigung betrachteten, die Stickstoffrage das trennende Moment. Dementsprechend stehen sich auch heute, trotzdem neuerdings wiederholt der beträchtliche Stickstoffgehalt auch der Huminsäuren bestätigt wurde (65), noch im wesentlichen zwei Ansichten über die Bildung der Huminsäuren bzw. der Kohle gegenüber:

1. ohne wesentliche Beteiligung des Stickstoffs [Odén (64), Marcusson (66), Fischer und Schrader (67)];

2. mit wesentlicher Beteiligung des Stickstoffes [Maillard (7), Waksman (65)].

Um nun die Entscheidung, welcher der beiden Ansichten der Vorzug zu geben ist, etwas näherzuführen, erschien es wünschenswert und zweckmäßig festzustellen, inwieweit die sich durch exakte Charakterisierung der Eigenschaften, durch analytische Kennzeichnung der erfaßbaren Gruppen, sowie die durch chemische Abbaureaktionen an Standardmelanoidin erhaltenen Ergebnisse mit denjenigen, die hauptsächlich in den letzten Jahren, insbesondere durch F. Fischer (68) und seine Schule, namentlich Fuchs (69), an den Huminsäuren gewonnen wurden, übereinstimmen. Diese gemeinsam mit Theis und Fries durchgeführten Arbeiten wurden an anderer Stelle bereits ausführlich mitgeteilt (23, 17). Im folgenden sind diese Analogien zusammengefaßt. Da im Gegensatz zu den verwendeten, von Verunreinigungen freien Melanoidinpräparaten gleicher Zusammensetzung, die von den verschiedenen Forschern angewendeten Huminsäurepräparate je nach ihrem Ausgangsmaterial und der Art und dem Grad des jeweiligen Reinigungsverfahrens in weiten Grenzen in ihrer Zusammensetzung schwanken, sind die für Huminsäure gemachten Angaben als Vergleichsbeispiele willkürlich aus dem in der Literatur vorhandenen Streubereich entnommen.

Azidität.

Standard-Melanoidin: p_H 3,2 (23).
Acidum humin. Merck: p_H 3,8 (70).

Alkalilöslichkeit (23).

Standard-Melanoidin:
in der Kälte: 66 Proz.
in der Wärme: 92,6 Proz.,
davon jedoch nur 31,8 Proz. der ursprünglich angewendeten Melanoidinmenge durch Säuren wieder fällbar. Der Verlust deutet auf einen Abbau des Melanoidins in alkalischem Medium hin, ähnlich wie ihn auch Huminsäuren erleiden. Bei den Huminsäuren dient die Löslichkeit in Alkalien bekanntlich zu ihrer Reinigung.

Azetylbromidlöslichkeit (23).

Mehrtägige Behandlung von Standardmelanoidin mit Azetylbromid bei 45° ergab eine Unlöslichkeit von 86,3 Proz. Dieser hohe Reinheitsgrad tritt bei Huminsäurepräparaten entsprechend ihrer Herkunft aus stark verunreinigtem Ausgangsmaterial im allgemeinen nicht auf. Neuerdings gelang es Souci und Schmidt durch schonendste Reinigung, Huminsäurepräparate mit einer Azetylbromidunlöslichkeit bis zu 85 Proz. herzustellen.

Äquivalentgewicht.

Melanoidin (17):
Leitfähigkeitstitration: 245.
Potentiometr. Titration: 236.
Huminsäuren: 150—340 (71).

Molekulargewicht (17).

Melanoidin: 1478.
Huminsäuren: ~1400.

Elementaranalyse (72).

	C	H	N
Melanoidin:	54—60	4,9—5,2	3,5—5,3
Huminsäuren:	57—64	4,1—5,4	0 —3,55

Polarographie (73).

Die mit wässerigen Lösungen von Melanoidin als auch Acidum humin. Merck erhaltenen Kurven zeigten bei der gleichen Spannung (1,8) eine Überhöhung. Wie Vergleichsversuche mit anderen Kolloiden ergaben, weist diese spezifische Übereinstimmung auf eine über lediglich kolloide Ähnlichkeit hinausgehende Strukturanalogie hin.

Derivate und Gruppenbestimmungen (23).

1. Nach Behandlung mit Thionylchlorid nach Fuchs und Leopold. (Überführung von Karbonsäuren in Säurechloride.)

	gebundenes Chlor:
Standard-Melanoidin:	7,3 Proz.
Acidum humin. Merck:	7,1 Proz.
Hydrochinonhuminsäure:	7,5 Proz.

2. Nach Bromierung in der Hitze nach Fuchs:

	Gesamt-Bromgehalt:	mit Kalziumazetat abspaltbares Brom:
Melanoidin:	28,8 Proz.	25,9 Proz.
Steinkohle:	30—36 Proz.	—

Huminsäuren aus Braunkohlen sind schwerer bromierbar als Melanoidin, erreichen jedoch nach mehrmaliger Behandlung größenordnungsmäßig den für Melanoidin angegebenen Wert.

3. Die Bestimmung der alkoholischen Hydroxylgruppen durch Azetylierung nach Heathcoat und Wheeler ergibt für:

Standardmelanoidin:	9,6 Proz. OH
Acidum huminicum Merck:	8,5 Proz. OH

4. Karbonylsauerstoff (nach Strache).

Standardmelanoidin:	2,6 Proz.
Huminsäuren aus Braunkohlen:	3,2 Proz.
Acidum huminicum Merck:	1,3 Proz.

5. Methylierung (nach Fuchs und Stengel)

	Gesamt-methoxyl	Äther-methoxyl	Ester-methoxyl
Standard-melanoidin:	16,5 Proz.	6,1 Proz.	10,4 Proz.
Huminsäuren aus Kasseler Braun:	17,1 Proz.	7,7 Proz.	9,4 Proz.

auf anderem Wege nach Ubaldini: 17,1 Proz.

Im Gegensatz zu den Huminsäuren, deren Methoxylgehalt man des öfteren als ein Kriterium dieser Körperklasse ansieht, enthält Standardmelanoidin kein Methoxyl. Neuerdings wurde jedoch gefunden, daß sehr vorsichtig dargestellte Huminsäurepräparate nur sehr geringen Methoxylgehalt aufweisen, was zu der Annahme führte, daß die normalerweise höheren Werte auf sekundäre Reaktionen bei der Gewinnung der Huminsäurepräparate zurückzuführen seien (70). Ein tatsächlich primärer Methoxylgehalt der Huminsäuren wäre jedoch dann noch kein Argument gegen die Melanoidintheorie, wenn man nach Hilpert (74) die Entstehung des „Kunstproduktes" Lignin — nach der Fischer-Schrader'schen Theorie die Muttersubstanz der Huminsäuren — aus methylierten instabileren Kohlehydraten annimmt. Die endgültige Entscheidung über diese Frage wird erst im Zusammenhang mit weiteren Untersuchungen über die Bildung des Lignins fallen.

6. Phenolische Hydroxylgruppen (nach Ubaldini) (23):

Standardmelanoidin:	6,5 Proz. OH
Acidum huminicum Merck:	6,9 Proz. OH

Inkohlung.

Die Untersuchung von Melanoidin verschieden starken, durch verschieden langes Erhitzen auf 350° C erhaltenen Inkohlungsgrades ergab eine Anreicherung an Stickstoff bis zu einem Schwellenwert, von dem ab wieder eine Abnahme feststellbar ist. Das als Kriterium für Huminsäuren angegebene Verhältnis von Kohlenstoff zu Stickstoff = 10:1 trifft auf Melanoidin und seine Inkohlungsstufen zu. Wie bei den Huminsäuren verringert sich bei der Inkohlung in erster Linie der Karboxylgehalt; der Gehalt an phenolischen OH-Gruppen bleibt erhalten. Die Inkohlungstemperatur liegt bei Melanoidin niedriger als bei Huminsäuren. Der Karboxylsauerstoffgehalt des Melanoidins nimmt während des Inkohlungsprozesses dauernd ab bis zu einem Endwert unter 1 Proz. und stimmt sogar quantitativ mit den entsprechenden Daten der natürlichen Inkohlungsreihe Huminsäuren—Braunkohle—Steinkohle—Anthrazit überein. Da Lignin selbst nur rund 0,2 Proz. Karbonylsauerstoff aufweist, weshalb die Theorie der Huminsäurebildung als hypothetisches Zwischenprodukt die sogenannten Protohuminsäuren anzunehmen gezwungen ist, erscheint die Melanoidintheorie mit der kontinuierlichen Verminderung des Karbonylgehaltes als eine bedeutend zwanglosere Erklärung[1]). Stark inkohltes Melanoidin enthält 2,2 Proz. azetylierbare Hydroxylgruppen in Übereinstimmung mit den für Huminsäuren angegebenen Werten.

Spaltprodukte.

Dem von Ruckdeschel (12) sowie Enders und Löther (48) gefundenen Auftreten von Pyrrol bei der Zinkstaubdestillation entspricht der von Burian (76) geführte Nachweis von Pyrrol beim Erhitzen von Kasseler Braun und die Ansicht Francis und Wheeler's (59), wonach der Stickstoff in Form von Pyrrolringen als integrierender Bestandteil der Huminsäuren zu gelten hat.

Der oxydative Abbau mit Salpetersäure (23) weist sowohl im Auftreten der ersten — wasserunlöslichen, jedoch azetonlöslichen — Oxydationsstufe und ihrer geringfügig unterschiedlichen Elementaranalyse gegenüber dem Standardmelanoidin (77) als auch in den definierten Spaltprodukten Oxalsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Pikrinsäure und einer Dioxybenzoldikarbonsäure weitgehende Analogien mit den entsprechenden Ergebnissen des oxydativen Huminsäureabbaues auf. Die, wenn auch in geringer Menge, in den Abbauprodukten nachweisbaren Benzolderivate zeigen, daß prinzipiell Melanoidin ähnlich zusammengesetzt sein muß wie Huminsäuren, bei deren oxydativer Aufspaltung wiederholt Benzolkarbonsäuren (78) isoliert wurden. Der nicht gelungene Nachweis von Maleinsäure beim Abbau mit Chlordioxyd — neben dem mangelnden Methoxylgehalt des Melanoidins und dem quantitativen Unterschied im Stickstoffgehalt von Melanoidin und Huminsäuren, die einzige noch nicht ganz zu erklärende Unstimmigkeit der Melanoidintheorie — dürfte weniger auf die Abwesenheit von entsprechenden Aromaten im Melanoidingerüst zurückzuführen sein, sondern mit der im Vergleich zu den Huminsäuren geringeren Anwesenheit von aromatischen Doppelbindungen, auf die auch das Ergebnis der Bromierung (23) hindeutet, zusammenhängen.

Es unterliegt nach diesen Ergebnissen — die die auffallende Übereinstimmung zwischen den natürlichen Huminsäuren und den synthetischen Melanoidinen klar zum Ausdruck bringen — keinem Zweifel, daß die von Maillard aufgestellte, jedoch seitdem etwas vernachlässigte Ansicht, nach welcher die Reaktion zwischen Zuckern und Aminosäuren die Ursache der Huminsäurebildung in der Natur ist, weitgehend zu recht besteht. Die erstaunliche Geschwindigkeit der Melanoidin-

[1]) Vgl. dazu auch die neuesten Ergebnisse von Bell, Cramer, Wright und Hibbert (75) über die aus Zuckern und Ameisen- bzw. Essigsäure hergestellten ligninähnlichen Körper.

bildung stellt sich somit als eine zweifellos nicht zufällige Erscheinung, sondern als ein für die Humifizierung und die Inkohlungsprozesse in der Natur im größten Ausmaße stattfindendes Prinzip von fundamentaler Bedeutung dar.

Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß das weitere Studium sowohl des Bildungsverlaufes als auch der chemisch-strukturellen Zusammensetzung dieser aus einfachsten, wohldefinierten Körpern synthetisierbaren Melanoidine zu einem noch tieferen Verständnis der Beziehungen, die zwischen diesen Körpern sowie den Ligninen und Huminsäuren bestehen müssen, führt und vielleicht den Schlüssel für die Lösung des Ligninproblems liefert.

Schrifttumsverzeichnis.

1. O. Schmiedeberg, Arch. f. exper. Path. **39**, 1 (1897).
2. O. Fürth und F. Lieben, Biochem. Z. **116**, 224 (1921).
3. H. K. Barrenscheen und H. Prinz, Biochem. Z. **285**, 130 (1930).
4. L. C. Maillard, C. R. Acad. Sci. **66**, **68**, **155** (1912); **156** (1913).
5. H. Zikes, Allg. Z. f. Bierbrauerei u. Malzfabrik. **43**, 57 (1915); C. I. Lintner, Wschr. Brau. **32**, 201 (1915).
6. A. R. Ling, J. Inst. of Brewing **15**, 652 (1909).
7. L. C. Maillard, Ann. de Chimie IX, **7**, 11 (1913); Genèse des Matières protéiques et des Matières humiques, Paris, Masson et Cie. (1913).
8. H. S. Paine, S. I. Gerther und R. E. Lothrop, Ind. Engng. Chem. **26**, 73 (1934).
9. C. Enders und G. Fries, Tageszeitung f. Brau. demnächst (1938).
10. C. Enders und A. Löther, Wschr. Brau. **53**, 305 (1936).
11. C. I. Lintner, Z. ges. Brauwes. **35**, 345 (1912).
12. W. Ruckdeschel, Diss. T. H. (München 1914).
13. H. Lüers und S. Nishimura, Z. ges. Brauwes. **47**, 61 (1924).
14. H. Lüers, DRP. 347891 (6b, 8) 654.
15. H. Lüers, Z. ges. Brauwes. **45**, 167 (1922).
16. C. Enders und H. Emmerich, unveröffentlicht.
17. C. Enders und G. Fries, Kolloid-Z. **76**, 289 1936).
18. C. Enders, Wschr. Brau. **53**, 121, 131 (1936).
19. W. Windisch und V. Bermann, Wschr. Brau. **37**, 132 (1920).
20. V. Bermann, Wschr. Brau. **47**, 215 (1930).
21. B. Bleyer, W. Diemair, F. Fischler und K. Täufel unter Mitarbeit von F. Arnold und H. Thaler, Biochem. Z. **286**, 410 (1936).
22. F. Stricker, Diss. (München 1937).
23. C. Enders und K. Theis, Brennstoffchemie, im Druck (1938); K. Theis, Diss. (München 1938).
24. Nach freundlicher persönlicher Mitteilung.
25. E. Schild und C. Enders, Biochem. Z. **286**, 220 (1936).
26. S. Kostytschew und W. Brilliant, Z. physiol. Chem. **91**, 372 (1914); **127**, 224 (1923).
27. N. N. Iwanoff, Biochem. Z. **120**, 1 (1921).
28. C. Neuberg und M. Kobel, Biochem. Z. **162**, 496 (1925).
29. L. Grünhut und I. Weber, Biochem. Z. **121**, 109 (1921).
30. H. Borsook und H. Wasteneys, Biochem. J. **19**, 1128 (1925).
31. H. v. Euler und K. Josephson, Z. physiol. Chem. **153**, 1 (1926).
32. H. v. Euler und E. Brunius, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 1581 (1926).
33. H. Pringsheim und M. Winter, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 278 (1927); Biochem. Z. **177**, 406 (1926).
34. C. Neuberg und E. Simon, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 40, 819 (1928).
35. S. P. L. Sörensen und L. Lorber, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 1003 (1927).
36. H. v. Euler und E. Brunius, Liebigs Ann. Chem. **467**, 201 (1928).
37. H. v. Euler, E. Brunius und K. Josephson, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 1581 (1926).
38. M. Frankel und A. Katchalsky, Biochem. J. **31**, 1595 (1937).
39. A. R. Ling und D. Nanji, J. Soc. chem. Ind. **41**, 151 (1922).
40. J. C. Ghosh und P. C. Rakshit, J. Indian chem. Soc. **12**, 357 (1935).
41. H. Haehn und A. Pülz, Z. Chem. Zelle u. Gew. **12**, 65 (1928); H. Haehn, Z. Spiritusindustrie **47**, 61 (1924); Z. angew. Chem. **39**, 1148 (1926).
42. F. Lieben und B. Bauminger, Biochem. Z. **279**, 325 (1935); **292**, 381 (1937).
43. H. v. Euler und C. Martius, ref. Chem. Ztrbl. **1933**, 3963, I.
44. H. v. Euler und H. Johansson, ref. Chem. Ztrbl, **1929**, 228, I.
45. K. Maurer, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 827, 1581 (1926).
46. F. Lieben und V. Getreuer, Biochem. Z. **252**, 430 (1932).
47. C. Enders und T. Saji, unveröffentlicht.
48. C. Enders und A. Löther, unveröffentlicht, zum Teil ref. in H. Lüers, Tageszeitung f. Brau. **43**, 704 (1936).
49. J. Watanabe, J. Biochemistry **16**, 163 (1932); **17**, 147 (1933).
50. J. A. Ambler, J. Ind. Engng. Chem. **21**, 47 (1929).
51. T. Tomiyama, J. biol. Chem. **111**, 51 (1935).
52. M. L. Roxas, J. biol. Chem. **27**, 71 (1916).
53. V. A. Beckley, J. agr. Sci. **11**, I, 69 (1921); durch K. Kawamura, J. physic. Chem. **30**, 1367 (1926).
54. C. Neuberg und M. Kobel, Biochem. Z. **185**, 477 (1927).
55. S. Akabori, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 143 (1933); Proc. Imp. Acad. Tokyo **3**, 672 (1927).
56. Kurono und Fukai, J. Agr. chem. Soc. Japan **1**, 1016 (1925); **4**, 361 (1929).
57. G. Hahn und O. Schaler, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1816 (1934).
58. F. G. Fischer und A. Marschall, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2825 (1931).
59. W. Francis und R. V. Wheeler, J. Soc. chem. Ind. **127**, 2236 (1925).
60. A. Pictet, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 1946 (1905).
61. A. Debus, Annal. Chem. **107**, 199 (1858).

62. A. Windaus und F. Knoop, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 1166 (1905); **40**, 799 (1907); A. Windaus, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 3886 (1906); A. Windaus und A. Ulrich, Z. physiol. Chem. **90**, 366; **92**, 276 (1914).
63. E. Schmidt und M. Atterer, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 1671 (1927).
64. S. Odén, Die Huminsäuren, (Dresden und Leipzig 1922), 101.
65. S. A. Waksman und K. R. N. Yyer, Soil. Sci. **34**, 43 (1928); S. A. Waksman und K. R. N. Yyer, J. Washington Acad. Sci. **22**, 41 (1932); M. Springer, Z. Pflanzenernährung **35**, Abt. A (1934); G. Stadnikow und P. Korschew, Kolloid-Z. **47**, 136 (1929).
66. J. Marcusson, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 542 (1921).
67. F. Fischer und H. Schrader, Brennstoff-Chem. **2**, 230 (1921); Angew. Chem. **35**, 339 (1925).
68. F. Fischer und Mitarbeiter, gesammelt in Ges. Abh. zur Kenntnis der Kohle (Berlin, Borntraeger).
69. W. Fuchs, zusammenfassendes Referat, Kolloid-Z. **52**, 248 (1930) u. ff.
70. L. C. Arnold, A. Lowy, R. Thiessen, ref. Chem. Ztrbl. **1935**, I, 906; B. G. Simak, Brennstoffchemie **9**, 381 (1928).
71. S. Odén, loc. cit.; W. Scheele, W. Schulze und H. Spandau, Kolloid-Z. **72**, 301 (1935); G. Stadnikow, Die Entstehung von Kohle und Erdöl (Stuttgart 1930), 79.
72. Aus: Maillard, loc. cit.; Ruckdeschel, loc. cit.; Ambler. loc. cit.; Enders und Theis, loc. cit; Odén, loc. cit.; Stadnikow und Korschew, loc. cit.
73. C. Enders und K. Theis, Wschr. Brau. **54**, 250 (1937); K. Theis, Diss. T. H. (München 1938).
74. R. S. Hilpert und Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 16, 380, 1575 (1935); **69**, 1509, 1598 (1936); **70**, 560 (1937); Cellulose-Chem. **17**, 25 (1936); Angew. Chem. **49**, 231 (1936).
75. Bell, Cramer, Wright und Hibbert, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 746 (1938).
76. O. Burian, Brennstoff-Chem. **6**, 52 (1925).
77. Vgl. K. Berlin, Diss. (Jena 1926); Fuchs, loc. cit.
78. F. Fischer und H. Schrader, Ges. Abh. zur Kenntnis der Kohle **5**, 200 (1920); W. Fuchs und H. Stengel, Liebigs Ann. Chem. **487**, 267 (1930); W. A. Bone, L. Horton und S. G. Ward, Proc. Roy. Soc. **127**, 480 (1930).

Referate.

I. Grenzschichtforschung

(Physik und Chemie der Grenzschichten Kapillarität, Adsorption, heterogene Katalyse usw).

Jander, W., und H. Pfister, **Die Zwischenzustände, die bei der Bildung des Spinells aus MgO und Al_2O_3 im festen Zustand auftreten.** (Z. anorg. allg. Chem. **239**, 95, 1938.)

Reaktionen von äquivalenten Mengen MgO und γ—Al_2O_3 bei verschiedenen Temperaturen. (Die Modifikationsänderung, welche bei den Hüttig'schen Versuchen mit γ—Al_2O_3 auftreten mußte, ist hier ausgeschlossen.)

Röntgenanalyse zeigt, daß um 920° C die ersten Spinellkristalle auftreten. Das bringt starke Abnahme der Katalysatorfähigkeit für die CO-Verbrennung und den N_2O-Zerfall. Die Adsorptionsfähigkeit für H_2O-Dampf und für Beizengelb 3 R nimmt stark ab. Das hängt zusammen mit dem Übergang der vorher vorhanden gewesenen ungeordneten dünnen Reaktionsschicht in ein besseres Gitter.

Höhere Katalysatorfähigkeit und ein Maximum der Hygroskopizität zeigt sich bei den auf 800° erhitzten Mischungen. Der Zustand ist hier noch ungeordnet. R. E. Lg.

Jones, W. J., R. A. Hudson und J. T. Jones, **Gleichzeitige Adsorption aus verdünnten wässerigen Lösungen.** (J. chem. Soc. London **1938**, 269.)

S-förmige Isothermen, wie sie Wo. Ostwald (Kolloid-Z. **36**, 289, 1925) u. a. bei der Adsorption aus einigen Zweistoffsystemen beschrieben hatte, werden hier auch mit Dreistoffsystemen erhalten, die aus verdünnten wässerigen Lösungen von Phenol (oder Anilin) und einem Keton bestehen. Als Adsorbens diente Zuckerkohle. R. E. Lg.

Wdowenko, W. M., **Ionenadsorption und Potentialsprung an der Grenze fester Elektrolytlösung.** (Wiss. Notizen [russ.: Utschenie Sapieski] **2**, Nr. 11, 48.)

Verf. untersucht den Potentialsprung an der Grenze einer Membrane aus KCl und KJ gegenüber KCl und $AgNO_3$-Lösungen. Der Potentialsprung ist eine lineare Funktion des Log. der Konzentration der Ionen in der Lösung und der Menge der am Gitter adsorbierten Ionen. Weiter wird die Adsorption von Ra an der Oberfläche des Glases untersucht. Für die Abhängigkeit der adsorbierten Ra-Menge G_{Ra} von der Konzentration des Ra, C_{Ra} und dem p_H der Lösung findet Verf. die Gleichung $G_{Ra} = B + {}^1/_2 \lg C_{Ra} + 0{,}4\, p_H$. B = Konstante. H.

II. Film- und Fadenforschung

(einschl. lamellar- und fibrillardisperser Systeme.)

Kehler, H., **Der Einfluß von Natriumionen auf die Amalgamierbarkeit dünner Silberschichten.** (Z. Physik **106**, 296, 1937.)

Durch Beschießen einer dünnen Ag-Schicht auf Glimmer oder Kollodium mit Na-Ionen kann es glücken, daß eine Inaktivierung gegen den Angriff von Hg-Dampf eintritt, wenn nur 30 Proz. der Ag-Oberfläche mit Na-Ionen bedeckt sind. Wahrscheinlich lagert sich an jeder offenen Stelle der Ag-Gitter ein Na-Atom an und sperrt damit diese Stelle vor dem angreifenden Hg-Atom. R. E. Lg.

Mitchell, H. R., **Der elektrische Widerstand dünner Metallschichten, die bei niederer Temperatur kondensiert sind.** (Physics Rev. **53**, 250, 1938.)

Zink, das bei der Temperatur der flüssigen Luft aus der Dampfphase kondensiert ist, hat sehr geringe Leitfähigkeit. Beim Erwärmen wird allmählich die Leitfähigkeit des gewöhnlichen Zinks erreicht. Wiederabkühlen bringt den ursprünglichen Zustand nicht wieder. Aggregation und Rekristallisation wird das Metall verändert haben. R. E. Lg.

III. Kolloidforschung.

Müller, M. A., **Bericht über die Bewegung von kristallinem Jod in Kieselsäuregallerte.** (J. chem. Educ. **13**, 432, 1936.)

KJ enthaltende SiO_2-Gallerte in einem Reagenzglas ist überschichtet mit Chlorwasser. Es entstehen Jodkristalle, die oben wieder gelöst und unten neu gebildet werden. Diese Kristalle können auch in gebänderter Form auftreten. Auch andere diffundierende Stoffe können so wirken. R. E. Lg.

Krestinskaja, N. N., und O. S. Moltschanowa, **Die Wirkung von Kupfersulfat, Magnesiumsulfat und Schwefelsäurelösungen auf die Sole der Kieselsäure.** (Colloid J. [russ. Kolloidny Shurnal] **2**, 697, 1936.)

Verff. untersuchen mittels der potentiometrischen Titration mit Hilfe einer Glaselektrode die Wirkung von $MgSO_4$, $CuSO_4$ und H_4SO_2 auf SiO_2-Sole. H.

Balarew, D., **Adsorption von Elektrolyten an heteropolaren Oberflächen.** (J. Chim. physique **33**, 824, 1936.)

Bestätigung seiner früheren Ergebnisse, wonach diese Adsorption von der Hofmeister-Reihe abhängig ist. R. E. Lg.

Kar, B. C., **Oxydation von Phenolen durch Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von anorganischen Katalysatoren.** (J. Indian chem. Soc. **14**, 291, 1937.)

Bei Hydrochinon, Pyrogallol, Brenzkatechin wirken die Sole von MoO_3, WO_3 und V_2O_5 als Katalysatoren. — Die Reaktionen sollen mit denen von Peroxydasen vergleichbar sein. R. E. Lg.

Bailey, K., **Ein wasserlösliches Derivat des Edestins und seine Bedeutung für die Theorie der Protein-Denaturierung.** (Proc. Leeds philosoph. Soc. **3**, 334, 1937.)

Zur Denaturierungstheorie war es wünschenswert geworden, Röntgendiagramme eines einzelnen Globulins, z. B. des Edestins zu erhalten, das auf verschiedene Weise denaturiert worden war.

Bei Zugabe geringer Säuremenge zu einer Lösung von Edestin in Neutralsalzen fällt dieses in nichtdenaturierter Form aus. Alkali macht es wieder löslich.

Befreite man den Niederschlag von anorganischen Ionen, so wird es löslich in Wasser. Kristallines Edestin kann daraus nicht mehr gewonnen werden.

Fällt man die wasserlösliche Form mit Salz, so zeigt die Röntgenaufnahme die Form des denaturierten Edestins. Nach dem Trocknen ist es unlöslich in Wasser und Salzlösung. R. E. Lg.

Unmack, A., **Über Potentialunterschiede in membranhaltigen Systemen.** (Kgl. Danske-Vid. Selsk. Math. fyss. Medd. **15**, Nr. 5, 1937.)

Die elektromotorische Kraft eines Elementes wie

Elektrode / Lösung I / Membran / Lösung II / Membran / Lösung I / Elektrode

ist davon abhängig, wie das Element zur Richtung der Schwerkraft orientiert ist. Dieser von L. Brauner (1926) gefundene „geoelektrische Effekt" ist noch nicht ganz geklärt.

Die alte Erfahrung, daß das Diffusionspotential zwischen zwei Lösungen durch die Zwischenschaltung einer Membran geändert werden kann, hatte L. Michaelis dadurch gedeutet, daß sich nur die Ionen in dem engen Raum der Kapillaren bewegen müssen.

Diese Membranwirkung nimmt deshalb allmählich ab, weil eine immer stärkere Verschiebung des Konzentrationsgefälles von der Membran nach der Lösung stattfindet, und die Geschwindigkeit dieser Verlagerung hängt von der Dialyserichtung ab. Ist letztere eine solche, daß der hindurchdialysierende Stoff nicht nur durch Diffusion, sondern auch durch Konvektionsströme entfernt wird, so wird die ursprüngliche Konzentrationsverteilung mit dem Konzentrationsgefälle innerhalb der Membran besser erhalten bleiben als bei Abwesenheit von Konvektionsströmen. Diese Erklärung wird gestützt durch den Nachweis eines ähnlichen Schwerkrafteffektes auf die Dialysegeschwindigkeit durch die Membran sowie durch den Nachweis der Abhängigkeit der Potentialabnahme vom spez. Gewicht der Lösungen. R. E. Lg.

Bikerman, J. J., **Transport von Ionen in Gegenwart von Kolloiden.** (Trans. Faraday Soc. **33**, 560, 1937.)

Wenn R. Wintgen (1922) eine Hemmung der elektrolytischen Überführung des K^- durch Zinnsäuresol oder des Cl' durch Fe_2O_3-Sol fand, so kann gesagt werden, daß diese Ionen bei der Bereitung des Sols zugegen und damit wahrscheinlich Bausteine der Solteilchen waren. Wie verhält sich ein Ion, daß sich in der Außenflüssigkeit befindet?

Beim Vergleich der Beweglichkeit des NH_4' einerseits in einer reinen NH_4Cl-Lösung, anderseits in einer mit As_2S_3-Sol versetzten ergibt sich bei letzterer eine erhebliche Verminderung der Wanderungsgeschwindigkeit. R. E. Lg.

Linhart, Th., **Untersuchung über Diffusion in Flüssigkeiten. XI.** (Z. Physik **105**, 45, 1937.)

Experimentelle Bestätigung der üblichen Ansicht, daß die Diffusion eines Elektrolyten gegen einen anderen Elektrolyten kaum abweicht von der gegen das Lösungsmittel Wasser. Ein Unterschied von höchstens 5 Proz. kann auftreten, wenn die Beweglichkeiten der entsprechenden Ionen der beiden Elektrolyte sehr verschieden sind. R. E. Lg.

Fordham, St., und J. T. Tyson, **Die Struktur der semipermeablen Membranen anorganischer Salze.** (J. chem. Soc. London **1937**, 483.)

Die Membranen der Ferrozyanide des Cu, Pb und des dreiwertigen Fe erwiesen sich bei der Untersuchung mit Elektronenbeugung als aufgebaut aus kristallinen Teilchen von 10 bis 20 mμ. Auch die Hydroxyde sind kristallin. Die Tannate sind dagegen amorph. Die sogenannten Silikatmembranen sind aufgebaut aus amorpher SiO_2 und kristallinen Metallhydroxyden. R. E. Lg.

Parks, G. S., und J. D. Reach, **Untersuchungen an Glas.** (J. chem. Physics **5**, 364, 1937.)

Für die Viskosität der glasigen Glukose ist nicht nur Temperatur und Druck maßgebend, sondern im

hohen Grad auch die Vorgeschichte, d. h. die Wärme und mechanische Bewegung, die sie vorher erlitten hat. Es sind deshalb verschiedene Glaszustände anzunehmen. R. E. Lg.

Correns, C. W., und H. G. F. Winkler, **Neue Versuche über Thixotropie.** (Naturwiss. **26**, 517, 1938.)

Als Maß für die Thixotropie gilt jene Flüssigkeitsmenge, die dem Pulver zugesetzt werden muß, damit nach dem Schütteln und 1 Minute langem Stehen gerade kein Fließen mehr vorhanden ist.

Die in Wasser Thixotropie zeigenden Mineralpulver sind sämtlich stäbchen- oder blättchenförmig. Die nahezu isometrischen Teilchen von Quarz, Feldspat und Flußspat zeigen hier keine Thixotropie. Die Thixotropie steigt mit der Feinheit der Pulver.

Mit organischen Flüssigkeiten ist die Thixotropie oft höher als mit Wasser. Theorien, welche eine Beziehung von Quellung und Thixotropie annehmen, sind unhaltbar. R. E. Lg.

Klemenc, A., und G. Wagner, **Über Reaktionen des Dikarbongases.** (Z. anorg. allg. Chem. **239**, 1, 1938.)

Gasförmiger molekularer Kohlenstoff war schon in brennenden Kohlenwasserstoffen an der Swan-Bande erkannt worden. Leichter kommt man zum Dikarbon durch Zerfall von Trikarbondioxyd in homogener Gasphase bei 200° C:

$$C_3O_2 \rightleftarrows C_2 + CO_2.$$

Eine Induktionsperiode geht vorher. — Dicht vor dem Einsetzen des Druckabfalls in der erhitzten Küvette beobachtet man einen roten Nebel. Schon mit bloßem Auge bemerkt man im Tyndall-Kegel, daß die roten Nebelteilchen vom Licht weggetrieben werden. Durch das Licht wird das Dikarbon polymerisiert. Deshalb strömen neue Gasmassen unter Schlierenbildung in den Tyndall-Kegel ein. Indem die Teilchen schwerer werden, setzt sich roter Kohlenstoffstaub zu Boden.

Auf unbelichteten Glaskölbchen bildet sich ein rubinroter Belag. Es ist molekularer Kohlenstoff, der im fast farblosen Polymerisat eingebettet ist.

Neben den roten Nebeln werden zuweilen auch weiße erhalten. Diese geben einen schmutzig braunen Belag.

Das bei 200° gewonnene Dikarbon ist in Wasser oder verdünnter Natronlauge mit roter Farbe löslich.

[Man vergleiche dazu „die Auffassung leuchtender Kohlenstoffflammen als trübe Medien" von H. Senftleben und E. Benedict, Kolloid-Z. **26**, 97, 1920.] R. E. Lg.

Schemjakin, F. M., und M. E. Kuperman, **Über die Viskositätsänderung von Solen lyophiler Kolloide.** (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **4**, 31, 1938.)

Verff. untersuchen den Einfluß von NaCl-, Na_2-, SO_4-, Na_3PO_4-, $MgSO_4$-, $CaCl_2$-, $AlCl_3$- und $Th(NO_3)_4$-Salzen auf die Viskosität von Kupferammoniakzellulosesole. H.

Charin, S. E., E. S. Fedorowa und N. P. Kriwkina, **Die Polydispersitätsanalyse von Nickelkatalysatoren.** (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **4**, 35, 1938.)

Die Dispersoidanalyse des Katalysators wurde mittels der Methode von Sven Oden bei 100° C vorgenommen. H.

Jermolenko, N. F., und W. Ja. Gutmann, **Über die emulgierende Fähigkeit einiger natürlicher Emulgatoren.** (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **4**, 85, 1938.)

Verff. untersuchen die emulgierende Wirkung von tierischer Galle und Eigelb auf das System Benzol-Wasser. Galle ist für dieses System ein vorzüglicher Emulgator. Die emulgierende Wirkung der Galle ist um so größer, je verschiedener die Polarität der beiden nicht mischbaren Flüssigkeiten ist. Für das System Fett—Wasser wird das Maximum der emulgierenden Fähigkeit bei einer Konzentration von 12,5 Proz. Galle erreicht. H.

Mc Bain, J. W., und D. A. Scott, **Mizellarstruktur und ihre Beziehung zur Zellulose.** (Ind. Engng. Chem. **28**, 470, 1936.)

Die von Staudinger gezogenen Schlüsse aus der Viskosität auf die Molekulargröße werden beanstandet, weil die Molekularassoziation nicht beachtet wurde. R. E. Lg.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Tiselius, A., K. O. Pedersen und The Svedberg, **Analytische Bestimmungen bei der Sedimentation in der Ultrazentrifuge.** (Nature, London, **140**, 848, 1937.)

Eine Membran wird eingebaut und die Konzentrationsunterschiede auf ihren beiden Seiten bestimmt. Diese Bestimmung des Molekulargewichts des Hämoglobins ergibt einen ähnlichen Wert wie der nach dem optischen Verfahren gefundene. R. E. Lg.

Nagy, V. L., **Mikrobestimmung der Tabakrauch-Alkalität.** (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **79**, 505, 1938.)

Alkalisch reagierende Stoffe im Tabakrauch stammen aus Nikotin, Eiweiß usw. Ein Teil wird neutralisiert durch die sauren Stoffe, die bei der Verglimmung der Kohlehydrate entstehen.

Ein Mikroverfahren zur Bestimmung der Alkalität begründet sich darauf, 0,05 g Tabakpulver in einer kleinen Glaspfeife zu verbrennen, die Verbrennungsprodukte auf nasser Watte zu adsorbieren, die Watte mit heißem Wasser auszuwaschen, die so gewonnene, kaum gefärbte Rauchlösung mit 0,01 n HCl in Gegenwart von Methylrot zu titrieren. R. E. Lg.

Smekal, A., **Bedeutung der Schardin'schen Bruchausbreitungsgeschwindigkeit.** (Glastechn. Ber. **16**, 228, 1938.)

Aus der von H. Schardin und W. Struth kinematographisch untersuchten Ausbreitung der Sprünge in durchschossenen Glasplatten ist zu entnehmen, daß es sich um die Fortpflanzung submikroskopischer Vorgänge an der Bruchfront durch ein grundsätzlich inhomogenes Medium handelt. Die in sprödem Glas vorhandenen submikroskopischen Kerbstellen machen sich dadurch bemerkbar. Neue Untersuchungsverfahren lassen sich darauf aufbauen. R. E. Lg.

Kuznezow, W. D., **Die Bestimmung der relativen Oberflächenenergie von Kristallen mittels der Bohrmethode.** (J. exper. u. theor. Physik [russ.: Shurnal experimentalnoi i teoretitscheskoi fisiki] **8**, 213, 1938.)

Bohrt man einen Kristall mit einem Bohrer an, so gilt nach den Beobachtungen des Verf. die Beziehung $r = r_0 + aP$. r = Radius der Bohrung nach

einer bestimmten Zahl von Umdrehungen, P auf den Bohrer ausgeübter Druck, a = Konstante. Für zwei Kristalle mit derOberflächenspannung σ_1 bzw. σ_2 gilt, gemäß der Ableitung des Verf. die Gleichung $\sigma_1/\sigma_2 = a_2/a_1$. Durch Bestimmung der Bohrtiefe als Funktion der Anzahl der Umdrehungen bei konstantem Druck ist es daher möglich, die relative Oberflächensapnnung zweier Kristalle zu bestimmen. Bestimmungen wurden für die Kristalle der Na- und K-Salze der Halogene ausgeführt. H.

Charin, S. J., **Über die Bestimmung der Größe von kolloiden Partikeln.** (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **4**, 77, 1938).

Zur Bestimmung der Teilchengröße von Agar-Agar, Gelatine und Solen, Seifenlösungen usw. verwendet Verf. eine nephelometrische Methode. H.

Nassedkin, N. A., **Untersuchung schnell verlaufender Deformationen in dispersen Systemen.** (J. techn. Physik [russ.: Shurnal technitscheskoi fisiki] **8**, 256, 1938.)

Verf. unterzieht die schnell verlaufenden Deformationen in dispersen Systemen einer mathematischen Betrachtung und leitet für die Abhängigkeit des Widerstandes von der Geschwindigkeit der Deformation eine Formel ab. H.

Jurshenko, A. J., **Elektroosmotische Untersuchungen von Diaphragmen.** (Wiss. Notizen [russ.: Utschenie Sapiski] **2**, 126, 1938.)

Verf. untersucht Diaphragmen aus Gelatine, Bakelit, Glas und anderem Material auf ihr elektroosmotisches Verhalten. H.

V. Mineralogie und Agrikulturchemie.

Davis, Ph. P., und W. G. France, **Adsorption an den Grenzflächen im Kristall und Lösung. VIII, IX.** (J. physic. Chem. **40**, 81 und 177, 1936.)

Sind bei der Kristallisation von $Pb(NO_3)_2$ oder $Ba(NO_3)_2$ zwei Farbstoffe vorhanden, deren Einzeladsorption zwei verschiedene Kristallformen bedingen würde, so entsteht etwa das Mittlere.

Keine Beziehung besteht zwischen den in der Lösung vorhandenen kolloiden Farbstoffteilchen und der Menge des auf dem Kristall adsorbierten Farbstoffs. Der zuweilen auftretende Dichroismus ist auf eine Orientierung der Farbstoffteilchen zurückzuführen. R. E. Lg.

Macar, P., **Quarzgerölle mit Eindrücken aus dem Konglomerat des Burnetien bei Weris.** (Ann. Soc. géol. Belgique **61**, 33, 1937.)

An den Berührungsstellen hat sich anscheinend infolge des höheren Druckes die Löslichkeit der SiO_2 erhöht. Zum Teil hat sie sich in Form von faserigem Quarz wieder ausgeschieden. R. E. Lg.

Harrassowitz, H., **Das Schicksal der Leichtmetalle auf der Erde.** (Metall, Erz **34**, 495, 1937.)

In den Kreislauf derselben an der Erdoberfläche greifen in erheblichem Maße die Kolloide ein. Pflanzen, Tiere, Bakterien und der daraus entstandene Humus speichern besonders Ca und K. Letztere machen den Ackerboden krümelig. Die entgegengesetzte Wirkung des Na ist gefürchtet. Durch Kalkdüngung wird diese Wirkung aufgehoben.

Aus Bergwerken und Bohrungen ist bekannt, daß in absinkenden Tagewässern Ca und K mit der Teufe abnehmen und dafür Na erscheint. Durch kolloide und wasserhaltige Silikate innerhalb des Gesteins werden Ca und K adsorptiv gebunden und dafür Na durch Austausch in Freiheit gesetzt. Dadurch gewinnt Na im Meer das Übergewicht über alle anderen Kationen.

Bei Mg spielt das kolloidchemische eine geringere Rolle. Sein Verdrängungsvermögen für Ca zeigt sich in der Dolomitisierung der Korallenriffe (wozu eine gewisse Meerestiefe erforderlich ist).

Al wandert in den meisten Gewässern nur in kolloider Form. Nur an wenigen Stellen der Erdoberfläche ist die Säuerung so groß, daß Al molekulardispers auftreten kann. Auch in manchen Pflanzenzellen ist das möglich. Dann können sich die bekannten Kolloidreaktionen ergeben. R. E. Lg.

Wattenberg, H., **Die Bedeutung anorganischer Faktoren bei der Ablagerung von Kalziumkarbonat im Meer.** (Geol. Meere, Binnenwässer **1**, 237, 1937.)

Die Abnahme des Ca-Gehalt der Meeressedimente mit der Tiefe, die schon der Challenger-Expedition aufgefallen war, ist nicht bedingt durch höheren CO_2-Gehalt, sondern durch die Steigerung der Dissoziation der H_2CO_3 mit dem Druck. Die bei 1000 m Wassertiefe herrschenden 100 Atm. bringen eine Steigerung um 20 Proz.

Die oberen Wasserschichten des Ozeans, besonders in den warmen Zonen, sind außerordentlich stark übersättigt an Ca, weil der CO_2-Gehalt infolge der hohen Temperatur viel geringer ist, als es den Gleichgewichtsbedingungen zwischen Meerwasser und $CaCO_3$ entspricht. Aus ihnen erfolgt die Abscheidung des $CaCO_3$ spontan oder durch Lebewesen. Auch für das „Spontane" wird die Notwendigkeit von Keimen angenommen.

Anorganische $CaCO_3$-Fällung ist in tropischen Meeren dann besonders stark, wenn die Meerestiefe so gering ist, daß die Ca- übersättigte Oberschicht unmittelbar mit dem Meeresboden in Berührung kommt. 1 g feines $CaCO_3$, das in 1 Liter Wasser suspendiert ist, genügt, um in 2 Tagen den gesamten Ca-Überschuß zu entfernen. Der Theorie der Fällung durch Bakterien (K. Drew, 1914) ist von W. Bawendamm (1932) entgegengehalten worden, daß dieses wohl nur in Mangrove-Sümpfen möglich sei, die besonders reich an organischen Stoffen sind.

Experimentelle Nachahmungen der Dolomitbildung sind dadurch erschwert, weil wir es in der Natur nie mit wirklichen „Gleichgewichten zu tun haben, sondern mit Vorgängen, die zwar in ihrer Richtung durch die Lage des Gleichgewichts bestimmt werden, die aber nie zur endgültigen Erreichung des Gleichgewichtszustandes führen". Fremdstoffe, deren Korngröße usw. greifen in der Natur mit ein. R. E. Lg.

Klinkenberg, L. J., **Isomorphie und Übersättigung.** (Chem. Weekbl. **34**, 617, 1937.)

Gernez lehrte 1863, daß übersättigte (unterkühlte) Lösungen zur Kristallisation gebracht werden können durch Fremdkristalle, welche mit den gelösten isomorph sind. Inzwischen ist die Isomorphielehre von Mitscherlich überholt worden. Denn W. L. Bragg zeigte, daß nur die Röntgenanalyse Aufschluß gibt. Es kommt nicht auf die äußere Kristallform, sondern auf das Gitter an. Wie wirken nun wirklich isomorphe Stoffe auf Übersättigungen?

Bei 30° gesättigte Lösung von NH_4ClO_4 wurde in

Ampullen gefüllt und diese nach dem Zuschmelzen auf 50° gebracht, um Kristallreste zu entfernen. Erst wenn sie 6° unterkühlt wurden, wobei die Übersättigung auf 11 Proz. gestiegen war, erfolgte Kristallisation. In einige der Ampullen waren Kriställchen von isomorphen Stoffen gebracht worden. Bei $BaCrO_4$ erfolgte die Kristallisation schon bei 1 Proz. Übersättigung. Dagegen hatte das isomorphe $PbSO_4$ gar keine Keimwirkung. Denn die Kristallisation erfolgte erst bei 11 Proz. Übersättigung. Bei dem isomorphen $BaSO_4$ waren 6 Proz. nötig, bei den nicht isomorphen $BaMoO_4$ und $BaWO_4$ waren es 8 Proz.

Auch beim Einsetzen des Bragg'schen Isomorphiebegriffes ist der Satz von Gernez nicht gültig. Es ist andererseits bekannt, daß in vielen Fällen wildfremde Stoffe Keimwirkungen haben können.

R. E. Lg.

Schmölzer, A., **Die Rindenbildung an Bausteinen.** (Korros. Metallschutz **13**, 409, 1937.)

Neuentstehung von Gips und seine Wanderung an die Peripherie ist die Hauptursache der Rindenbildung. Grobporigkeit begünstigt das weniger als Feinporigkeit. Bei Porenarmut vermindert sich natürlich die Wirkung. Die Ausbildung der Rinden erfordert eine gewisse Zeit. Schnellprüfungen geben deshalb keine Auskunft. R. E. Lg.

Wetzel, W., **Die Entstehungsgeschichte verschiedener Arten von Kreidefeuersteinen.** (Z. dtsch. geol. Ges. **89**, 365, 1937.)

Gegenüber Wroost wird eine gallertige Vorstufe der Feuersteine verteidigt und wenigstens bei den schwarzen ein organisches Pigment („fossile Jauche") angenommen. Die aus dem Opal der Skelette mariner Organismen stammende SiO_2 ist teilweise mit der organischen Substanz gewandert. Gegen Ende der Gelausflockung hat sich organische Substanz an der Peripherie der Gelklumpen angehäuft.

Während für die Sickerwassertheorie das Feuersteinproblem eine rein anorganisch-geologische Angelegenheit ist, betont Wetzel, daß die Organismen hinzugehören: Solche, welche SiO_2 und solche, welche die große Menge organischer Substanz in den Schlamm liefern konnten. R. E. Lg.

Frondel, Cl., **Selektive Inkrustation von Mineralien.** (Amer. Mineralogist **22**, 1104, 1937.)

Wie die entgegengesetzte Ladung zwei Sole zur gegenseitigen Ausflockung bringen kann, so können es auch elektrische Effekte bei der Umkrustung der Kristalle mit anderen Stoffen sein.

[Der Schluß liegt nahe, daß auch bei Kristallen kolloider Größenordnung solche örtliche „Bekrustungen" vorkommen werden. Ref.] R. E. Lg.

Findeisen, W., **Entstehen die Kondensationskerne an der Meeresoberfläche?** (Meteorol. Z. **1937**, 377.)

Daß solche entstehen, wird nicht bestritten. Aber die Zahl der NaCl-Kerne ist außerordentlich viel kleiner als die der anderen Kondensationskerne, die durch Verbrennungen usw. auf dem Festland entstehen.

Im Aitken'schen Kernzähler werden sämtliche Kerne gezählt, die bei Wasserdampfübersättigungen bis zu einigen hundert Prozent von der Kondensation erfaßt werden. In der Natur treten so hohe Übersättigungen nicht auf. Bei der Wolkenbildung werden wohl selten 110 Proz. relative Feuchtigkeit erreicht. Aus den Aitken'schen Zählungen darf man also nicht auf die Verhältnisse in der Natur schließen.

R. E. Lg.

Findeisen, W., **Die kolloidmeteorologischen Vorgänge bei der Niederschlagsbildung.** (Meteorol. Z. **1938**, 121.)

Hauptgegenstand dieser Forschung waren bisher die Wasserwolken. Zuerst hat T. Bergerson (1933) darauf hingewiesen, daß die Eisphase noch wichtiger ist. Dabei ist das gleichzeitige Vorkommen von Eis und Wasser in Wolken besonders wichtig. Daß ein Nebeneinander von Eiskristallen und unterkühlten Tropfen instabil sein muß, hatte schon A. Wegener (1911) betont. Der Ausbau von Bergerson's Theorie durch W. Peppler (1936) und Findeisen hat ergeben, daß jeder Regen von zumindest mäßiger Stärke und besonders jeder großtropfige Regen durch Eisniederschlag bedingt ist.

Schon bei Temperaturen dicht unter Null kommen gelegentlich Eiswolken vor. Anderseits kann es bei —20° noch Wasserwolken geben. Um das zu deuten, sind mit A. Wegener zwei grundsätzlich verschiedene Arten von Kernen anzunehmen: Kondensations- und Sublimationskerne.

Kondensationskerne sind hygroskopisch und nehmen schon bei Feuchtigkeiten unter 100 Proz. r. F. (also vor Wolkenbildung) etwas Wasser auf. Manche Kerne, wie aus H_2SO_4 sind immer flüssig. Durch ihre Gefrierpunktserniedrigung können sie auch bei —20° die Eisbildung verhindern.

Zur Sublimation scheinen nur feste Körper geeignet zu sein. Zerstäubte Meteorite würden mengenmäßig genügen. Aber wahrscheinlich überwiegt doch der terrestrische Ursprung. Die hexagonale Form des Quarzes ist für Eisanlagerung besonders geeignet.

Wasserwolken, die aus unterkühlten Tröpfchen bestehen, geben Regen (oder Hagel), wenn Eiskriställchen hineingeraten. Geeignete Kondensationskerne scheinen praktisch immer in ausreichender Zahl in der Luft vorhanden zu sein, so daß die Bildung von Wasserwolken leicht erfolgen kann. Dagegen sind die Eigenschaften und die Zahl der Sublimationskerne starken Schwankungen unterworfen. Auf diese Unterschiede ist es zurückzuführen, daß unter gleichen thermodynamischen Entstehungsbedingungen manche Wolken Niederschlag erzeugen, andere nicht. Dadurch kommt es ferner, daß manchmal mächtige unterkühlte Wasserwolken auftreten, welche zur Vereisung der Flugzeuge führen, während bei ganz ähnlichen Wetterlagen die Vereisung der Flugzeuge ausbleibt [weil die Vereisung schon in der Wolke erfolgt ist.]

Eine Wettervorhersage, die nur von thermodynamischen Überlegungen ausgeht, muß immer unsicher bleiben. Man muß die Kolloide mit in Rechnung setzen. R. E. Lg.

Kümel, F., **Über den Wert der Schlämmanalyse für die Deutung feinkörniger Absätze.** (Zbl. Mineral. Geol. Paläont., Abt. A **1938**, 70.)

Kölbl (1931) und Fauler (1936) hatten geglaubt, aus Korngrößenanalysen Schlüsse ziehen zu können, ob die Ablagerung äolisch oder fluviatil ist. Das wird hier bestritten. Denn Löß unterscheidet sich von fluviatilen Ablagerungen nur durch einförmige und gleichmäßige Korngrößenverteilung. Die größten Lößkörner sind kleiner als 10 μ. R. E. Lg.

Dittler, E., und E. Abrahamczik, **Über die mineralischen Absätze der Gasteiner Thermen.** (Zbl. Mineral., Geol., Paläont., Abt. A **1938**, 201.)

Der Hauptabsatz ist Reißacherit, ein stark Mnhaltiger, dem Wad ähnlicher Schlamm. Bei der

Mn-Armut der Quellen müssen besonders günstige Bedingungen (Bakterien) für den Absatz angenommen werden.

Der Reißacherit adsorbiert aus dem aufsteigenden Thermalwasser Spuren von Ra und Th. Nach dieser Anreicherung gibt der Schlamm bedeutende Mengen Emanation an das Wasser ab, wodurch dessen Aktivität bedingt wird. R. E. Lg.

Frondel, Cl., **Haltbarkeit des kolloiden Goldes unter hydrothermalen Bedingungen.** (Econom. Geol. **33**, 1,.1938.)

W. Lindgreen war (1936) zu dem Schluß gekommen, daß Gold in hydrothermalen alkalischen Lösungen nur als Sol und geschützt durch SiO_2 vorkommen könne. Die Versuche bei höheren Temperaturen werden hier nachgeholt. Um organische Stoffe zu vermeiden, wurde die Reduktion des Au mit H_2O_2 vorgenommen. (Letzteres darf dann natürlich kein Azetamid oder andere organische Stabilisatoren enthalten.)

Ungeschütztes Au-Sol koaguliert bei Abwesenheit von Elektrolyten bei 150—250° C. Mit SiO_2 geschütztes Au-Sol ist noch bei 350° C stabil. Auch die koagulierende Wirkung der Elektrolyte wird durch SiO_2 abgeschwächt. Kleine Mengen NaOH erhöhen die Beständigkeit von ungeschütztem oder geschütztem Au-Sol gegen Elektrolyte. HCl vermindert sie. R. E. Lg.

VI. Biochemie und Medizin.

Markewitsch, I., und M. Cholodowa, **Zur Frage der physikalisch-chemischen Eigenschaften des Blutserums.** (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **2**, 687, 1936.)

Verff. untersuchen die koagulierende Wirkung von Äthyl-, Methyl- und Isoamylalkohol auf das Blutserum des Menschen und verschiedener Tiere. Die zur Koagulation benötigte Alkoholmenge ist je nach Alter und Geschlecht des betreffenden Tieres verschieden. Weiter untersucht Verf. die Beständigkeit, dem verschiedene Mengen von Alkohol beigemengt waren, gegen Temperaturerhöhung. Das Serum weiblicher Tiere ist beständiger als das Serum männlicher Tiere. Ebenso ist das Serum jüngerer Tiere beständiger als das Serum älterer. H.

Holter, H., und K. Linderstrom-Lang, **Enzymverteilung im Protoplasma.** (Mh. Chem. **69**, 292, 1936.)

Nach dieser, an Eiern wirbelloser Seetiere und an Amöben ausgeführten Untersuchungen wird die Theorie von Horning u. a., wonach Mitochondrien und andere vitalfärbbare Granula sowie der Zellkern als Enzymträger funktionieren, unwahrscheinlich: Dipeptidase und Katalase befinden sich vielmehr in der hyalinen Grundsubstanz des Protoplasmas. Allerdings wird nicht gewagt zu sagen, daß sich diese Enzyme darin so gleichmäßig verteilt befinden wie eine kolloide Lösung. R. E. Lg.

Hansen, A., **Herstellung eines löslichen Dysenteriegiftes durch Zerkleinerung und Extraktion der Bakterienleiber.** (Biochem. Z. **287**, 35, 1936.)

Zur Gewinnung des Giftes wurden 48stündige Kulturabschwemmungen von Shigabazillen von Agar mit dest. Wasser und etwas Toluol 7 Tage in einer Borrel'schen Kugelmühle gemahlen und der gesamte Zellaufschluß bei p_H 6,0 an Aluminiumhydroxyd α-Modifikation adsorbiert. Hierauf wird mit sek. Natriumphosphat eluiert, das Eluat filtriert und das Gift mit Ammonsulfat gefällt. Zur weiteren Reinigung wird es in geprüfter Fischblase dialysiert, wobei es in Lösung geht. Die Auswertung erfolgt an der Maus gegen internationales Standardserum. Es wird ein Giftwert von $> 0{,}004 < 0{,}01$ gefunden, wenn den internationalen Vorschriften entsprechend auf 50 Proz. Mortalität austitriert wird.

Durch dreiwöchentliche Einwirkung von 5 Proz. Formol bei Zimmertemperatur kann das gereinigte Dysenteriegift restlos entgiftet werden, so daß 5 ccm intravenös von Kaninchen symptomlos vertragen werden. Das so bereitete Formoltoxoid eignet sich zur aktiven Immunisierung, es vermag von 30 vorbehandelten Kaninchen 27 gegen die 20fache Menge der Dysenteriegiftdosis zu schützen. Sch.

Maschmann, E., **Über Bakterienproteasen I.** (Biochem. Z. **294**, 1, 1937.)

Aus den Kulturfiltraten des Bazillus prodigiosus, B. pyocyaneus und B. fluorescens lassen sich Proteinasen abtrennen und anreichern, die nicht zu den Papainasen und sehr wahrscheinlich auch nicht zu den Tryptasen gehören. Vielmehr unterscheiden sich die gefundenen Bakterienproteinasen von den bisher bekannten proteolytischen Fermenten durch folgende Eigenschaften: 1. Das Wirkungsoptimum gegenüber Gelatine, Kasein und Klupein liegt bei p_H 7,2. 2. Zystein, SH-Glutathion und Blausäure üben bei p_H 7 und p_H 5 keine aktivierende Wirkung aus. 3. Enterokinase, Ascorbinsäure, Ferrozyankalium, Hydrazin und Jodessigsäure sind ohne Einfluß auf die Wirksamkeit. 4. Während Quecksilber immer, und zwar unabhängig vom Reinheitsgrad des Enzyms und vom Substrat eine hemmende Wirkung ausübt, ist die Kupferwirkung keine einheitliche. Es wird z. B. gefunden, daß Kupfer die proteolytische Wirkung von Prodigiosuskulturfiltraten und von daraus dargestellten reineren Enzymlösungen gegenüber Gelatine fördert, sie aber gegenüber Kasein hemmt. Die Klupeinspaltung wird von Cu nicht beeinflußt. Bei Pyozyaneuskulturfiltraten und gereinigten Enzymlösungen hemmt Cu die Spaltung von Gelatine und Kasein ziemlich stark. Der hemmende Einfluß der Metalle kann durch Blausäure nicht aufgehoben werden.

Nach Vorstehendem ist man berechtigt, die Bakterienproteinasen als eine selbständige neue Proteinasegruppe anzusprechen. Zur Sicherstellung der Befunde hat es sich als notwendig erwiesen, die Bakterienproteinasen frei von Peptidasen zu isolieren. Zur Prüfung auf die letzteren wird das Spaltungsvermögen gegenüber Leucylglycin (Dipeptidase) bei p_H 7,8 und von Leucylglycylglycin (Aminopolypeptidase) bei p_H 7,2 untersucht. Es ist dem Verfasser gelungen, bei Verwendung besonderer Bakterienstämme mit hervorragendem Proteinasebildungsvermögen durch Abbruch des Kulturversuches nach 2—3 Tagen zu peptidasenfreien Kulturfiltraten zu gelangen. Bei älteren Kulturfiltraten ist die Abtrennung peptidasenfreier Proteinasen oft schwierig. Ausfällen mit Methylalkohol führt in vielen Fällen zu relativ reinen Proteinasepräparaten, wobei die erhaltenen Mengen sowie ihr Reinheitsgrad stark von Stoffwechsel- und Autolyseprodukten beeinflußt werden. Im günstigsten Falle wird durch zweimalige Holzgeistfällung und darauffolgende zweimalige Säurefällung im I. P. mit nochmaliger anschließender Alkoholfällung ein Enzym erhalten, das 400mal

reiner ist als im Ausgangskulturfiltrat. Um Holzgeist zu sparen, können die Kulturfiltrate vor der Ausfällung im Vakuum eingeengt werden. Durch Dialysieren von Bouillonkulturfiltraten in Fischblasen, Zellophan oder Pergament wird die Proteinasewirkung nicht vermindert, oft steigt sie infolge einer Beseitigung von Hemmungsstoffen etwas an. Dagegen macht sich bei einer mit „synthetischen" Nährsubstraten bereiteten Kulturlösung ein beträchtlicher Wirkungsverlust beim Dialysieren bemerkbar.

Die Enzymbestimmungen werden in bekannter Weise durch die Ermittlung des Karboxylgruppenzuwachses nach Willstätter und Waldschmidt-Leitz vorgenommen. Hierzu werden Proben von 2 ccm nach 24stündiger Verdauung bei 40° mit 0,05 n alkoholischer KOH titriert. Um bei Gelatine und auch bei Kasein störende Verklumpungen zu vermeiden, wird empfohlen, vor dem Zusatz des kochenden Alkohols auf kräftig Blau zu titrieren und nach dem Alkoholzusatz die Titration unter gleichmäßigem, aber nicht zu starkem Schütteln rasch zu Ende zu führen. Auftretende milchige Trübungen und feinflockige Niederschläge haben sich als nicht störend erwiesen. Um durch Puffergemische entstehende Unsicherheiten auszuschalten, wird die p_H-Einstellung nur mit NaOH bzw. Essigsäure vorgenommen. Die Verschiebung des p_H während der Verdauung um 0,2—0,4 nach der sauren Seite ist ohne praktischen Einfluß auf das Spaltungsergebnis. Sch.

Boehm, G., **Über die Form der Fibrinmizellen in Lösung.** (Biochem. Z. **294**, 325, 1937.)

Mit der in früheren Arbeiten (Biochem. Z. **284**, 322, 1936) benutzten Apparatur kann bei einer 0,12proz. Fibrinlösung eine deutliche Strömungsdoppelbrechung mit positivem Charakter nachgewiesen werden. Der Auslöschwinkel steigt mit zunehmender Fließgeschwindigkeit von 57° zum Strömungsgefälle bis auf 65°. Durch den Nachweis der Strömungsanisotropie in Fibrinsolen wird angezeigt, daß dieselben stäbchen- oder fadenförmige Teilchen enthalten (vgl. von Dungern, Z. Biol. **98**, 136, 1937). Ihre Länge übertrifft die von Fibrinogenpartikeln, denn in Fibrinogensolen wurden unter vergleichbaren Strömungsbedingungen kleinere Auslöschwinkel festgestellt. Demnach liegt die Vermutung nahe, daß das Thrombin bei der Fibrinogenumwandlung in Fibrin auf einen synthetischen Vorgang fördernd einwirkt.

Die bei den Versuchen benutzte Fibrinogenlösung wird durch vorsichtige Alkalibehandlung von Fibrin aus Oxalatplasma vom Kalb gewonnen und durch Umfällen mit Säure gereinigt. Sch.

v. Düngern, M., **Über Modellversuche zu zellulären Protoplasmastörungen mit Chloroformtropfen.** (Biologia gen. **13**, 144, 1937.)

Im Anschluß an Versuche von Rhumbler wird ein im Wasser liegender Tropfen aus Chloroform-Alkohol mit eingeschlossener Luftblase beobachtet. Aus einer durch verschiedene spezifische Gewichte erklärbaren senkrecht aufsteigenden Bewegung verschiedener Teilchen desselben kann sich auch eine waagerechte kreisende Strömung ausbilden. Diese wird mit der Protoplasmaströmung in Algenzellen verglichen. R. E. Lg.

Rossée, W., **Über die Zusammensetzung der pflanzlichen Zellwand.** (Diss. Braunschweig 1937, 58 Seiten.)

Die pflanzliche Gerüstsubstanz ist nach ihrer Gesamtzusammensetzung ein Anhydrid von Kohlehydraten, wobei in der Wasserabspaltung die Stufe der Zellulose fast immer überschritten wird ($2\,C_6H_{10}O_5—H_2O$). Die Verminderung der freien Hydroxylgruppen sowie die Methylierung erfolgt schon bei ganz jungen Fasern. Besonders werden jene Kohlehydrate methyliert, die mit Säuren unlösliche Verharzungsprodukte (Lignin) liefern. Beides nimmt während des Wachstums zu.

Der Grad der Wasserabspaltung und der Methylierung gibt besseren Aufschluß über den Aufbau der Pflanzensubstanz, als es bisher unter Annahme eines besonderen „Holzstoffes Lignin" möglich war.

Behandlung junger Pflanzenfasern mit erwärmter 5proz. NaOH schafft Verbindungen, die zwischen den Zuckern der Assimilation und der durch fortschreitende Wasserabspaltung gebildeten Zellulose stehen.

Aus dem Verhalten von Spargelschalen und Keimlingen zu Aufschlußmitteln ist die Unmöglichkeit zu erschließen, den Aufbau des Pflanzenkörpers schematisch unter Zugrundelegung der drei Konstitutenten Zellulose, Hemizellulose und Lignin zu betrachten. Denn hier ist das Verhalten grundverschieden von dem des Holzes und Strohs. Bei den in starker Entwicklung begriffenen Pflanzenteilen muß die Bindung der Kohlehydratketten eine andere sein als im späteren Reifezustand. Die durch Kochungen erhaltenen Zellstoffe sind Produkte einer Hydrolyse, die an den anhydrisierten Formen der Gerüstsubstanz stattgefunden hat. Partiell methylierte Kohlehydratanhydride bauen die pflanzliche Zellwand auf.

R. E. Lg.

Hirsch, G. Chr., **Grundlinien einer Theorie der Golgikörper. I. ,II.** (Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. **40**, 614 und 725, 1937.)

Möglichkeiten der Entstehung dieser Zellbestandteile, denen man auch Transportfunktionen zugeschrieben hat.

I. Durch Entmischung aus dem Protoplasma, wie dies für viele andere Granula, Vakuolen usw. angenommen wird.

II. Als Teil eines kettenförmigen Stoffwechselprozesses, durch welchen auch Enzymträger durch die Zelle synthetisiert werden.

III. Vermittels einer Durchschnürung aus sich selbst entstehend. „Daß Granula und Vakuolen in Form einer immer weiter gehenden Entwicklung und durch teilweise Umregulierung der Oberflächenkräfte sich durchschnüren, ist eine bekannte Tatsache."

Während ihres Alterns verändern die Golgikörper nicht nur ihre Größe, sondern auch ihr chemisches Verhalten. Nur zu Anfang hat ihre Grenzschicht jene Fähigkeit, Silbernitrat und Osmiumsäure zu reduzieren, die oft als Charakteristikum der Golgikörper bezeichnet worden ist.

[E. Lampa (Pflügers Arch. **239**, 370, 1937) nimmt an, daß die Resorption des wasserlöslichen Vitamin C in der Darmwand nicht in den Interzellularräumen erfolgt, sondern durch aktive Beteiligung der Zellen. Dabei spiele der Golgi-Apparat die Hauptrolle. Den Beweis sieht er in der $AgNO_3$-Reduktion durch den Golgi-Apparat. Auf Grund der Befunde von Hirsch könnte man Bedenken hiergegen äußern; falls man nicht annehmen will, daß das natürliche Reduktionsvermögen des Golgi-Apparates durch einen Gehalt an Vitamin C bedingt ist. Ref.] R. E. Lg.

Cronheim, G., **Über die Wirkung von Strahlung auf Fermente und fermentative Prozesse.** (Enzymologia 3, 115, 1937.)

Wechselt man Stärke und Farbe des Lichtes, so kann es Fälle geben, in denen es zu einer Aktivierung der Fermentwirkung kommt. So beim amylatischen Stärkeabbau, den proteolytischen Prozessen im Weizenmehl, der Zersetzung des H_2O_2 durch Weizenkatalase, der fermentativen Esterspaltung durch Schweinepankreas. Auch Schädigungen kommen vor. Unter den Deutungsversuchen findet sich auch die Änderung des kolloiden Zustandes der Enzymträger. E. E. Lg.

Ries, E., **Lebenszyklen und Arbeitsrhythmus von Zellen.** (Verh. dtsch. Zoolog. Ges. **1937**, 171.)

Die klassische Histologie kam mit drei Lebensperioden aus: der undifferenzierten embryonalen Zellen, der determinierten, differenzierten Gewebe und der regressiven, degenerativen Periode. Wer zugleich Morphologie und Physiologie treibt, der hat noch mehr Lebens- und Arbeitsrhythmen anzunehmen. Davon ist hier die Rede.

Die Alterungserscheinungen nehmen dabei einen breiten Raum ein. Ries erkennt die verlockende Einfachheit der kolloidchemischen Deutung von Ručižka an. Er kann nicht bestreiten, daß der embryonale Körper wasserreicher, weniger verdichtet ist als der alte. Und doch lehnt er die Deutung durch Synärese (Protoplasmahysterese) ab. Denn mit Carrel und A. Fischer glaubt er nicht, daß die Altersänderungen in den Zellen selbst begründet seien. Er weist darauf hin, daß unitotische Zellteilungen Verjüngungen der Zellen schaffen, betont aber anderseits, daß das Aufhören der Zellteilungen noch kein Altern sei. Er fragt sich, weshalb die verhornende Zelle so rasch altert, die Nervenzelle so spät. [Und dabei ist das Altern, die Synärese doch auch sehr verschieden schnell bei verschiedenen leblosen kolloiden Systemen. Ref.]

Über das Wesen des Zelltodes wissen wir noch sehr wenig. Ries berichtet über eigene Modellversuche mit Eiweißlösungen, die das färberische Verhalten lebender und toter Zellen erklären können. Aber er betont dann: In abgestorbenen Zellen braucht sich keine Entmischung, keine Eiweißflockung zu zeigen. [Ref. hat von einer kolloidchemischen Seite des Alters gesprochen, um anzudeuten, daß es auch noch andere Seiten gibt.] R. E. Lg.

Clark, G. L., **Röntgenstrahlen-Analyse der kleinsten Strukturen der lebenden Materie.** (Biodynamica **1937**, Nr .26.)

In dieser Zusammenfassung findet sich auch die eigene Beobachtung, daß Gelatine, Eialbumin und Hämoglobin nach Formaldehyd-Behandlung andere Röntgendiagramme als vor der Behandlung gibt. Bei Kasein, Zein und Faserproteinen (mit Ausnahme von Seidenfibroin) tritt eine ähnliche Veränderung durch Formaldehyd-Behandlung ein, wenn eine Quellung in schwachem Alkali vorherging. R. E. Lg.

Bethe, A., **Rhythmik und Periodik, besonders im Hinblick auf die Bewegungen des Herzens und der Medusen.** (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere **239**, 41, 1937.)

Rhythmik ist eine der Grundeigenschaften der lebenden Substanz. Diese Fähigkeit, aus inneren Ursachen diskontinuierliche Erscheinungen chemischer, mechanischer, elektrischer und photischer Natur im makroskopischen Geschehen hervorzurufen, muß in einem sehr allgemeinen, submikroskopischen Geschehen begründet sein. Das, was wir makroskopisch von diesen submikroskopischen Vorgängen mit unseren Meßverfahren erfassen, sind statistische Mittelwerte, die entweder den Anschein des für längere Zeit Kontinuierlichen oder, wenn sie Maxima und Minima bilden, des Diskontinuierlichen, Quasi-Rhythmischen erwecken. Die Muskelfaser erscheint bei dieser Betrachtung nicht als eine Einheit, sondern als aufgebaut aus vielen Einzelbausteinen. R. E. Lg.

Bethe, A., **Die zentralen und peripheren Verbindungen der Nervenelemente, gesehen vom Standpunkt des Physiologen.** (Verh. Anat. Ges. **45**, 141, 1938.)

Die von Bethe (1903) ausgesprochene Theorie, daß an den Neufibrillen eine Substanz hafte, die bei der Erregung mit der Fibrille chemisch reagiere, wird durch einen Befund von v. Muralt (Proc. Roy. Soc. London, Ser. B **123**, 397, 1937) gestützt. Dieser isolierte aus erregten Nerven eine Substanz, deren Bildung mit dem elektrischen Vorgang parallel zu gehen scheint und die auf geeignete Testobjekte erregende Wirkung ausübt. Wie Bethe es von seiner Substanz angenommen hatte, erlischt auch bei dieser die Wirksamkeit rasch.

Hierauf baut die Arbeitshypothese auf, daß auf den vorgezeichneten, nicht streng lokalisierten Wegen der Nervenfasern wirksame Stoffe verschiedener Spezifität gebildet werden. Diese würden auf abgestimmte Empfänger wirken. R. E. Lg.

Wöhlisch, E., und L. Jühling, **Aktivierung einer Plasmafibrinogenase.** (Naturwiss. **26**, 548, 1938.)

Harnstoff wirkt dann konservierend auf Fibrinogen, wenn man das Plasma vorher zur Entfernung des Prothrombins mit tertiärem Kalziumphosphat geschüttelt hatte. Ohne diese Vorbehandlung kommt es zu einem Verschwinden des Fibrinogens (Fibrinogenolyse), weil der Harnstoff eine Fibrinogenase aktiviert. Das ist bedeutsam für die Theorie der Blutgerinnung. R. E. Lg.

Osterhout, W. J. V., **Änderungen der anscheinenden Ionenbeweglichkeit im Protoplasma. III.** (J. gen. Physiol. **21**, 707, 1938.)

Wesentliche Unterschiede zwischen Valonia (V) und Halizystis (H): Guajakol macht die P.D. von V mehr positiv, von H mehr negativ. Im Gegensatz zu H wird bei V die scheinbare Beweglichkeit von K^+ vermindert.

Es ist bemerkenswert, daß bei V und H sowie bei Nitella ein organischer Stoff die scheinbare Beweglichkeit gewisser anorganischer Ionen beeinflussen kann. R. E. Lg.

Abramson, H. A., und L. S. Moyer, **Elektrokinetische Phänomene. XIII.** (J. gen. Physiol. **21**, 729, 1938.)

Wenn auch die isoelektrischen Punkte von gelöstem Zystin, Tyrosin und Asparaginsäure bei sehr verschiedenem p_H liegen, so zeigen doch die Oberflächen dieser Stoffe in kristallisiertem Zustand alle den gleichen isoelektrischen Punkt bei etwa p_H 2,3.

Werden Tyrosin- oder Zystinkristalle in Gelatine suspendiert, so adsorbieren sie Gelatine. Ebenso wie mit Gelatine behandelter Quarz oder Kollodium nehmen diese Oberflächen die Eigenschaft der Gelatine an. R. E. Lg.

Jacques, A. G., und W. J. V. Osterhout, **Die Speicherung von Elektrolyten. XI.** (J. gen. Physiol. **21**, 767, 1938.)

Der Nitratgehalt im Saft von Halicystis Osterhoutii ist 500mal, im Saft von Valonia macrophysa Kütz sogar 2000mal größer als im umgebenden Seewasser. R. E. Lg.

Jordan, P., **Die Verstärkertheorie der Organismen in ihrem gegenwärtigen Stand.** (Naturwiss. **26**, 537, 1938.)

Jedes Gen ist ein einzelnes, sehr großes Molekül. Erfolgt in diesem Molekül durch Bestrahlung eine chemische Valenzreaktion, so kann ein einzelnes Quant eine Mutation oder die Abtötung der ganzen Zelle veranlassen.

Im Gegensatz dazu sind die regulierbaren Strahlungswirkungen hauptsächlich auf Kolloidreaktionen zurückzuführen. Von den Modellversuchen hierzu werden hauptsächlich die von B. Rajewsky angeführt. R. E. Lg.

Crowther, J. A., **Die biologische Wirkung der Röntgenstrahlen. Ein theoretischer Überblick.** (Brit. J. Radiol. **11**, 131, 1938.)

Schwache Dosen bewirken Aufhebung der Mitose, Mutationen oder (bei sich rasch teilenden Zellen) Tod. Die beiden ersten, wahrscheinlich aber auch die dritte Wirkung erstrecken sich nicht auf die Zelle als Ganzes, sondern auf den Kern. Und dieser ist während der Teilung viel empfindlicher als in der Ruhe. Das, was anspricht, ist wahrscheinlich nicht der Kern als Ganzes, sondern einzelne Bausteine.

Bei älteren Modellversuchen brauchte Crowther zur Ausflockung von positiven Kolloiden unverhältnismäßig große Röntgendosen. Das erklärt er dadurch, daß diese Kolloide viel weiter von ihrem isoelektrischen Punkt waren als die in Betracht kommenden Biokolloide. Bringt man die anorganischen Kolloide dichter an ihren isoelektrischen Punkt, so genügen geringere Röntgendosen. R. E. Lg.

Holter, H., und W. L. Doyle, **Über die Lokalisation der Amylase in Amöben.** (C. R. Lab. Carlsberg, Sér. chim. **22**, 219, 1938.)

Im Gegensatz zu Peptidase und Katalase scheinen jene Enzyme, die auf die Spaltung hochmolekularer Substrate eingestellt sind, an Granula gebunden zu sein. Das trifft für die Amylase der Amöben zu. R. E. Lg.

VII. Technische Kolloidforschung.

b) Metallurgie.

Jassjukewitsch, S. M., **Die Flotation des aus Lösungen auf aktivierter Kohle adsorbierten Goldes.** (Minerals Dressing J. [russ. gorno obogatelnüi Shurnal] **2**, 3, 1937.)

Verff. zeigt, daß nur aktivierte Kohle die Fähigkeit besitzt, Au aus seinen Lösungen in NaCN niederzuschlagen. Die Konzentration des Au auf der Kohle beträgt 20—25 kg Au/Tonne Kohle. Die Flotation der aktivierten Kohle geht schwieriger vor sich als die Flotation gewöhnlicher Kohle. H.

Jassjukewitsch, S. M., **Die Flotation des aus Lösungen auf aktivierter Kohle adsorbierten Goldes.** (Minerals Dressing J. [russ. gorno obogatolnüi Shurnal] **2**, 12, 1937.)

Zur Flotation aktivierter Kohle eignet sich Terpentinöl oder Schieferöl am besten. Wenn wenig Kohle vorhanden ist, so muß die Flotation in saurer oder neutraler Lösung und in Gegenwart von NaCl vorgenommen werden. H.

Eigeless, N. A., **Über den Einfluß der Komponenten einer Mischung von Mineralien auf die Flotation der einzelnen Minerale.** (Minerals Dressing J. [russ. gorno obogatelnüi Shurnal] **2**, 24, 1937.)

Verf. untersucht die Flotation von Gemischen verschiedener Minerale (Fluorit, Baryt und Kalzit). Den Einfluß, den diese Minerale in Gemischen auf die Flotation jedes einzelnen Minerals ausüben, führt Verf. auf die von den einzelnen Mineralien ins Wasser entsandten Ionen zurück. H.

Schwedow, D. A., und J. N. Scherscher, **Der Einfluß der Oxydation auf die Flotation sulfidischer Erze.** (Minerals Dressing J. [russ. gorno obogatolnüi Shurnal] **2**, 24, 1937.)

Verff. untersuchen den Einfluß der Oxydation und Reduktionsmittel auf die Flotierbarkeit von Pyrit. H_2O_2 wirkt depressierend, was auf die Bildung von dünnen $Fe(OH)_3$-Schichten zurückzuführen ist, nach deren Entfernung die Flotation wieder normal verläuft. Zugabe von Na_2S zur Pulpe wirkt ebenfalls depressierend. Na_2SO_3 zeigt keine Wirkung, wenn man darauf achtet, daß keine Erhöhung des p_H infolge Hydrolyse des Na_2SO_3 eintritt. Erich Hoffmann.

Rimskaja, H. M., **Die Untersuchung der Adsorption von Flotationsreagenzien an mineralischen Oberflächen mittels der an ihnen bewirkten Änderung der Benetzbarkeit.** (Minerals Dressing J. [russ. gorno obogatolnüi Shurnal] **2**, 27, 1937.)

Verf. zeigt an Hand typischer Beispiele (Pyrit + Na-Oleat, Malachit + Heptylsäure, Bleiglanz + Butylxanthat) mit Hilfe der Bestimmung der Adsorptions- und Benetzungsisotherme, daß der maximalste Flotationseffekt eintritt, wenn das Mineral mit einer monomolekularen Schicht bedeckt ist. Diese Schicht ist irreversibel adsorbiert. Die nachfolgenden Schichten werden reversibel adsorbiert und können durch Lösungsmittel leicht entfernt werden. Die Benetzungsisothermen bestehen aus zwei geradlinigen Abschnitten, aus einem gegen die Abszissenachse geneigten (der fortschreitenden Ausbildung der monomolekularen Schicht entsprechend) und einem horizontalen (der ausgebildeten Schicht entsprechend) Teil. H.

Schwedow, D. A., und J. N. Scherscher, **Über die Reaktion des Pyrit mit Xanthat.** (Minerals Dressing J. [russ. gorno obogatolnüi Shurnal] **2**, 28, 1937.)

Verff. beweisen, daß Pyrit mit Xanthat eine sehr beständige Verbindung (Sulfide—Xanthat—Fe) bildet. Das Xanthat kann aus dieser Verbindung durch OH-Ionen verdrängt werden. H.

Manzow, B. M., **Untersuchung der Benetzungsisotherme von Zinkblende und Bleiglanz.** (Minerals Dressing J. [russ. gorno obogatelnüi Shurnal] **2**, 28, 1937.)

Verf. untersucht die Benetzungsisotherme der Zn-Blende in Abhängigkeit von der adsorbierten $CuSO_4$-Menge bei nachfolgender Adsorption von K-Butylxanthogenat. Die Benetzbarkeit erreicht nach der Annahme des Verf. ein Minimum, wenn sich eine monomolekulare Schicht gebildet hat. Auf Grund dieser Hypothese schlägt Verf. eine Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche von

Mineralpulvern bekannter Gitterstruktur vor. Ähnliche Versuche wie mit Zn-Blende wurden auch mit Pb-Glanz gemacht. H.

Manzew, B. M., **Die Untersuchung der Benetzungsisotherme und die Anwendung bei Flotationsprozessen.** (Minerals Dressing J. [russ. gorno obogatolnüi Shurnal] **2**, 32, 1937.)

Verf. untersucht die aktivierende Rolle von $CuSO_4$ auf die Flotation von Zn-Blende. Die aktivierende Wirkung hängt nicht von der H^+-Konzentration ab. Die Kollektorwirkung von Isoamylxanthogenat verschwindet in saurer Lösung. Die depressierende Wirkung von $K_3Fe(CN)_6$ auf Zn-Blende wächst mit der Konzentration des Salzes und mit der Konzentration der H^+. H.

Lipetz, M. J., **Die Filmflotation mineralischer Pulver als Untersuchungsmethode der Wirkung der Reagenzien beim Schaumflotationsprozeß.** (Buntmetall [russ. Zwetnie metalli] **1937**, Nr. 2, 45.)

Verf. schlägt zur Bestimmung der Wirkung von Flotationsreagenzien die Untersuchung der Filmflotation nach der Schranz'schen Methode vor. Nach dieser Methode kann man z. B. den Einfluß der Sulfidisation auf die Benetzbarkeit des Malachits nachweisen, was nach der Methode der Bestimmung der Benetzungsisotherme nicht möglich ist. Eine fortschreitende Sulfidisation verschlechtert die Benetzbarkeit. Erniedrigung der Oberflächenspannung verschlechtert die Filmflotation ganz bedeutend. Talk sinkt z. B. in einer Lösung, deren σ 32 Erg/cm² beträgt, sofort unter. H.

Malinowski, F. A., **Die physikochemische Rolle der Luft bei der Flotation von eisenfreien Erzen.** (Buntmetall [russ. Zwetnie metalli] **13**, Nr. 1, 48, 1938.)

Bei der selektiven Flotation von Cu-Zn-Erzen darf man dieselben nicht zu lange mit der Luft in Berührung lassen, da sich sonst durch die Einwirkung der Kohlensäure der Luft Cu-Salze bilden, welche die Zn-Blende aktivieren können und so die selektive Flotation verhindern. H.

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe.

Henry, E. C., und N. W. Taylor, **Säure- und Alkalibindungsfähigkeiten und Viskositätsbeziehungen in gewissen Steinguttonen.** (J. Amer. ceram. Soc. **21**, 165, 1938.)

Die Tone wurden zunächst in der Mattson-Zelle elektrodialytisch vorgereinigt. Die Tone sind amphoter. Bei $p_H = 7$ werden 2,3 bis 14 Milliäquivalente Alkali von 100 g Tonsubstanz gebunden.

Bei der maximalen Dispersion tritt das Minimum der Viskosität auf. Im allgemeinen ist dies beim Neutralpunkt für Basen- oder Säuresättigung und zwar bei p_H zwischen 2,5 und 3. Ein „ball-clay" aus Kentucky zeigte im selben Bereich den Neutralpunkt, hatte aber das Viskositätsminimum im sauren Gebiet bei $p_H = 1{,}6$. — Eine Theorie der Viskositätsabhängigkeit vom Säuregrad wird entwickelt. Pr.

Graham, R. P., und J. D. Sullivan, **Kritische Studie von Methoden zur Bestimmung der austauschbaren Basen in Tonen.** (J. Amer. ceram. Soc. **21**, 176, 1938.)

Eine völlige Bestimmung der Austauschfähigkeit läßt sich durch Elektrodialyse unter Rührung durchführen. Bei Bentoniten muß die Stromdichte niedrig sein, damit die Substanz nicht vom Strom zersetzt wird. — Statt der Perkolation mit Ammonazetat wird ein neues Verfahren im einzelnen mitgeteilt, das auf der Auslaugung mit anschließendem Zentrifugieren beruht. 1 n $NH_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ in Wasser ist im allgemeinen für das Auslaugen geeignet; liegt viel $CaCO_3$ im Ton vor, so ist eine alkoholische Lösung vorteilhafter. Pr.

d) Photographie.

Namias, R., **Verbesserung der Grüntonung von Bildern durch Beizung mit Farbstoffen.** (Progr. Fotogr. **43**, 347, 1936.)

AgBr-Bilder (nicht AgBrAgCl) werden gebleicht mit Kupferthiozyanat. Dann Malachitgrün. Klärung mit sehr verdünntem (0,005 bis 0,1 Proz.) Hypochlorit. R. E. Lg.

Cuffey, J., **Die Wirkung der Luftfeuchtigkeit beim astronomischen Arbeiten.** (Bull. Harvard Coll. Obs. Nr. 905, 12, 1937.)

R. E. Liesegang hatte (Photogr. Arch. **37**, 259, 1896) darauf hingewiesen, daß Feuchtigkeit die Empfindlichkeit der AgBr-Platten herabsetzt. Die Astronomen beobachten dies beim Arbeiten in schwülen Nächten, wenn die Feuchtigkeit über 95 Proz. geht. Bei geringerer Feuchtigkeit ist aber die Empfindlichkeit nicht niedriger als bei einer Platte, die über $CaCl_2$ ausgetrocknet war. R. E. Lg.

h) Leim, Gelatine, Stärke, Klebemittel.

Passki, N. A., **Gewinnung löslicher Stärke.** (Polygraphische Industrie [russ.: poligrafitscheskoe Proiswodstwo] Nr. 1, 33, 1938.)

Verf. gibt eine Arbeitsvorschrift zur Herstellung von löslicher Stärke. Auf 50 kg Stärke gibt man so viel einer Chlorkalklösung (30 kg Chlorkalk in 210 Lit. Wasser), daß die Menge an aktivierten Cl_2 3,75 Proz. der zugesetzten Kartoffelstärke, und 4,25 Proz. der Maisstärke beträgt. Es wird dann noch mit Wasser auf 100 Liter aufgefüllt und 0,75 kg MgO zugesetzt. Man erwärmt die Mischung so lange, bis ein Tropfen mit KJ und HCl nur eine schwach blaue Färbung ergibt. Nachdem dieser Zustand erreicht ist, werden 200—300 g $Na_2S_2O_3$ zugegeben, auf 90° erwärmt und die Lösung auf dieser Temperatur erhalten, bis der Leim fertig ist. Diese Lösung kann an Stelle von tierischem Leim zum Einbinden von Büchern Verwendung finden. H.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Shukowski, G. Ju., und W. W. Polljak, **Die Erzeugung von Rosalinglas in Tanköfen.** (Keramik und Glas [russ.: Keramika i steklo] **13**, 6, 1937.)

Bei der Herstellung von rosa gefärbtem Glas hat man auf folgende Punkte zu achten. Die Gläser sollen bis zu 6 Proz. Erdalkalioxyde enthalten. 2—2,5 Proz Na_2O sollen durch K_2O ersetzt werden. Konz. des Se 20 g/100 kg Glas. Ein Zusatz von ca. 1 Proz. $NaNO_3$ ist unbedingt erforderlich. Vorteilhaft ist auch ein Zusatz von 0,12—0,14 kg Sb_2O_3/100 kg Glas. Die Schmelztemperatur der Glasmasse soll 1420° C betragen und im Ofen soll eine oxydierende Atmosphäre vorhanden sein. H.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Kraus, A., **Bindemittelprobleme.** (Farben-Ztg. **42**, 179, 1937.)

Verdrängung des Leinöls bei der Holzimprägnie-

rung durch Nitrolack. Die Poren werden viel rascher abgedichtet. Nur Nitrolack, nicht aber Holzöl, Chlorkautschuk, Kunstharz haben sich für Lederdeckfarbenzwecke durchsetzen können. R. E. Lg.

Wigdorow, S. A., **Über das Gummiartigwerden von tierischen Farben.** (Polygraphische Industrie [russ.: polygrafitscheskoe Proiswodstwo] Nr. 1, 37, 1938.)

Die untersuchte Farbe bestand aus einem Farblack, der durch Fällung von Homologen des Diamidotriphenylmethans mit $BaCl_2$ nach der Soda-Tonerde-Methode erhalten wurde. Die Ursache des Gelatinierens dieser Farbe ist ein hoher Wasser- und Elektrolytgehalt. Zur Verhinderung des Festwerdens wird Zugabe von Pyridin, Anilin, Äthyl- und Amylazetat empfohlen. Eingedickte Farben werden durch Zugabe einer Lösung von Harz in Terpentinöl wieder gebrauchsfähig. H.

m) Nahrungsmittelchemie und pharmazeutische Präparate.

Stephanow, W. A., und A. G. Chomitsch, **Erhöhung der Stabilität des Bieres durch Zugabe von Schutzkolloiden.** (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **2**, 715, 1936.)

Die Bildung von Niederschlägen und Trübungen beim Abkühlen des Bieres wird durch die Zerstörung von Schutzkolloiden bedingt. Durch Zugabe von Gelatine zum fertigen Biere kann man dessen physikalisch-chemische Beständigkeit erhöhen. H.

Rohmann, C., **Untersuchungen über die $^1/_3$ basische Aluminiumazetatlösung I, II, III.** (Arch. Pharmaz., Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **271**, 219, 1933; **275**, 103 und 541, 1937.)

Der molekulardisperse Charakter dieser Lösungen ist hiermit sichergestellt. In höher konzentrierten Präparaten kommt es zu einem höher molekularen Komplex, der im nicht gealterten Zustand die trimäre Form erreicht. Die vorher sehr starke Wasserbindung nimmt bei steigendem Polymerisationsgrad ab. R. E. Lg.

v. Fellenberg, Th., **Nachweis von Gelatine in Käse.** (Mitt. Geb. Lebensmittelunters. Hyg. **29**, 10, 1938.)

Der Zusatz von Gelatine zu Schmelzkäse ist nur in einigen Staaten erlaubt. Die Gelatinebestimmung in Rahm des Schweizerischen Lebensmittelbuchs versagt hier, weil die Fällung des Trichloressigsäure-Serums mit Phosphormolybdänsäure beim Käse auch bei Abwesenheit von Gelatine einen Niederschlag gibt.

Es müssen zuerst die Abbauprodukte des Kaseins entfernt werden, die sich ähnlich wie Gelatine verhalten. Das gelingt durch Fällung mit viel $CuSO_4$ und Entkupferung des Filtrats mit H_2S. Sollte CuS in kolloider Lösung bleiben, so muß es durch NaCl geflockt werden. — Die Gelatine zeigt sich durch Trübung nach Tannin-Zusatz. R. E. Lg.

n) Wasser.

Baylis, J. R., **Silikate als Mittel zur Koagulation.** (J. Amer. Water Works Assoz. **29**, 1355, 1937.)

Die in natürlichen Wässern vorhandene SiO_2 unterstützt erheblich die Reinigung des Wassers durch Koagulation mit Aluminiumsulfat. Dies gilt auch für die Reinigung mit $FeSO_4$, während die Wirkung bei den Ferrisalzen geringer ist. Neben der Flockungsbeschleunigung zeigen sich auch größer und besser zusammenhängende Flocken. Das Wirksame ist eine wasserhaltige SiO_2 mit stark negativer Ladung. Bei stark Mg-haltigen Wässern genügt die Flockung mit Kalk und SiO_2. Es wird die Bildung von Mg-Silikaten vermutet.

In einer Aussprache hierüber macht Sh. T. Powell darauf aufmerksam, daß die SiO_2 des Wassers bei sehr hohen Temperaturen und Drucken starke zerstörende Wirkungen ausübt, so daß man das Wasser möglichst von ihr zu befreien sucht. R. E. Lg.

o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbindung, Zerkleinern, Rauchfrage.

Fritzsche, K., **Quellerscheinungen bei Braunkohlenbriketts und ihre Bekämpfung.** (Braunkohle **37**, 561, 1938.)

Bei Beregnung zerfielen früher die aus der Braunkohle des Geiseltals hergestellten Briketts rascher als die aus anderen Gruben. Als Ursache ergab sich ein besonders kalkreiches Wasser, das bei der Entstehung der Braunkohle einen großen Teil der freien Huminsäuren in Kalziumhumat (Dopplerit) übergeführt hatte. Die starke Quellfähigkeit dieses Gels ist bekannt.

(Der Kalkreichtum des Wassers und die Neutralisation der Huminsäuren war, wie Weigelt nachwies, auch die Ursache der guten Erhaltung der Wirbeltierreste im Geiseltal.)

Zerstörung des Kalziumhumats durch Vorbehandlung der Braunkohle mit Säure brachte eine erhebliche Verbesserung der Wetterfestigkeit, war jedoch zu teuer. Ein voller Erfolg wurde erzielt durch eine vollkommene Entwässerung der Kohle durch Erhitzen auf 150 bis 200° C und darauffolgende Wiederfeuchtung auf 16 Proz. In diesem Zustand erfolgt nun die Pressung. R. E. Lg.

p) Histologische Technik, Härtung und Färbung mikroskopischer Präparate.

Fautrez, J., **Über die Anthrazytose der sauren Farbstoffe.** (Bull Classe Sci., Bruxelles [5] **23**, 166, 1937.)

Nicht nur die kolloiden sauren Farbstoffe werden (wie es Schulemann und v. Moellendorff glaubten) vital im Retikuloendothel gespeichert, sondern auch die semikolloiden. Letztere bleiben aber bei der Fixation und Entwässerung der Präparate nicht darin. Nur deshalb werden sie als instabil bezeichnet. R. E. Lg.

Bücherbesprechungen.

Physikochemische Grundlagen der histologischen Methodik. Von Prof. Dr. K. Zeiger. Bd. 48 der Wissenschaftlichen Forschungsberichte, herausgegeben von Dr. R. Ed. Liesegang. 202 Seiten. (Dresden und Leipzig 1938, Theodor Steinkopff.) Preis geh. RM 14.—, geb. RM 15.—.

Es wird lebhaft begrüßt werden, daß der Verfasser, der die alte Methodik der Histologie, die sich mit „kabbalistischen Rezepten, in Zellen und Geweben möglichst viele optische Kontraste hervorzuzaubern", zufrieden gab, als endgültig vorüber zu sein betrachtet, eine Übersicht moderner Ansichten und experimentaler Untersuchungen gibt, die das Wesen zytologischer und histologischer Untersuchungsverfahren vom physikochemischen Standpunkt aus zu betrachten bestrebt sind. Um seine mikroskopischen Bilder an

fixierten und gefärbten Präparaten richtig zu deuten, muß der moderne Histologe unvermeidlich in das Gebiet der Zellphysiologie eindringen. Dieses Wissensgebiet mit seinen kolloidchemischen und physikalisch-chemischen Grundlagen erscheinen aber einem Histologen noch immer als ein Urwald mit undurchgänglichen Wegen. Es ist ein besonderes Verdienst des Verf. des Buchs, dem Histologen zu zeigen, daß trotz Schwierigkeiten der notwendige Weg sicher gefunden wird, wenn er seine modernen Bestrebungen mit Hartnäckigkeit verfolgt.

Im ersten Kapitel des Buches, in welchen Fixation und Nachbehandlung besprochen wird, wird mit Recht betont, daß die Fixationsbilder, obwohl sie durch den lebenden Zustand vorausbestimmt werden, doch nicht in lebenden Zellen vorgebildet sind, und da die lebende Materie ein kolloides System darstellt, wird versucht zu zeigen, welche kolloidchemische Vorgänge das histologische Bild ergeben können. Dabei wird die Bedeutung der Diffusionsfähigkeit und Konzentration der Fixationsmittel unterstrichen. In weiteren Kapiteln wird das Wesen der Färbevorgänge und Metallimprägnationen behandelt. Verschiedene Theorien derselben werden diskutiert, wobei die kolloide Struktur sowohl der Farbstoffe als auch des histologischen Substrates hervorgehoben wird.

Nach der Besprechung der Nachteile der histochemischen Methodik schließt der Verf. sein Buch mit der Beschreibung der Vitalfärbung, die schon gänzlich ins Gebiet der Zellphysiologie gehört und für einen Histologen das schwierigste Kapitel darstellt.

W. Lepeschkin (Wien).

Grundriß der Histophysiologie. Allgemeine Methoden und Probleme. Aus der Sammlung: Probleme der Biologie, Band 2. Von Erich Ries. XII, 413 S. mit 70 Abb. (Leipzig 1938, Akad. Verlagsgesellschaft.) Preis geb. RM 26.—

Inhalt und Grenzen der Histophysiologie haben zu verschiedenen Zeiten stark gewechselt. Ries begreift darunter die Gesamtheit der Arbeitsgebiete, „die auf morphologischer Grundlage physikochemische Eigenschaften und Funktionen, Arbeitsrhythmen und Lebenszyklen von Zellen und Zellverbänden sowie das Verhalten von Zell- und Gewebsstrukturen und -produkten im Zusammenhang mit der Funktion und Morphodynamik der Zelle untersuchen". Solch eine dynamisch gedachte Histologie ist jedoch mehr ein Programm, das heute erst in den Anfängen seiner Gestaltung steht. Dementsprechend geht die Darstellung von der einschlägigen Methodik aus und bringt zunächst einen ausgezeichneten Überblick über Möglichkeiten, Grenzen und Ergebnisse der vitalen Färbung, der histologischen Strukturfärbung, der Histochemie sowie der Stoffwechseluntersuchung und Elektrometrie von Geweben. Die zweite Hälfte des Buches behandelt Differenzierung, Verhalten und Eigenschaften der Histosysteme in vivo und in vitro. Hier werden die Struktur der Zelle, ihre Organelle und Differenzierungen, die Grundprobleme der Entwicklungsphysiologie, der Gewebsdifferenzierung und des Wachstums, Zelldegeneration und Zelltod und endlich die Fragen und Ergebnisse der Gewebezüchtung dargestellt.

Auch dieses Buch ist ein Symptom des großen Umschwungs vom statisch-morphologischen zum dynamisch-funktionellen Denken in der Biologie. Gerade dem Kolloidchemiker bietet das reiche, vielfach vom Verf. selbst erarbeitete, sonst aus allen Winkeln der neueren und neuesten Literatur zusammengetragene Tatsachenmaterial, das aus einem unerschöpflichen Stoff mit viel Umsicht ausgewählt, und dessen Problematik wohl durchdacht in anregendem Wechsel vor dem Leser ausgebreitet wird, nicht nur eine treffliche Übersicht über das große Gebiet, sondern auch eine Fülle von Anregungen. Eine prachtvolle, zum Teil auf Originalen beruhende Bebilderung unterstützt die Darlegungen aufs beste. Hoffentlich trägt das Buch dazu bei, die heute noch seltene, aber so notwendige planmäßige Zusammenarbeit zwischen Kolloidchemiker und Biologen bzw. Mediziner auf dem weiten Feld der Morphodynamik der Zelle und Gewebe stärkstens zu fördern. Zeiger (Königsberg i. Pr.).

Dynamik der deutschen Acker- und Waldböden. Von W. Laatsch, Dr. sc. nat. habil., Geologisches Institut der Universität Halle. XII und 270 Seiten, mit 16 Abbildungen auf 4 Tafeln und 56 Textfiguren. (Dresden und Leipzig 1938, Verlag Theodor Steinkopff.) Preis brosch. RM 20.—, geb. RM 21.50.

Bei dem riesigen Umfange, den die an verschiedenen Stellen verstreute bodenkundliche Literatur Deutschlands gegenwärtig erreicht hat, sind zusammenfassende Darstellungen um so mehr erwünscht, als sie nicht nur den Überblick über das bisher Geleistete erleichtern, sondern zugleich eine unentbehrliche Basis für weitere Einzelforschungen bilden. Die wenigen, neuerdings in dieser Richtung unternommenen Versuche befriedigen nicht völlig, da sie zumeist von unzureichenden Voraussetzungen ausgehen und dementsprechend die deutschen Böden unter zu einseitigem Gesichtswinkel betrachten. Das Buch von W. Laatsch stellt insofern einen sehr bedeutsamen Fortschritt dar, als es auf umfassender naturwissenschaftlicher Grundlage aufbaut und neben den im Gelände gewonnenen Beobachtungstatsachen auch die inneren Zusammenhänge der Bodenentstehung und -umbildung exakt herausarbeitet. Dabei erfahren die für die gesamte Dynamik des Organismus Boden so überaus wichtigen kolloidchemischen Vorgänge wohl zum ersten Male bei einer Gesamtdarstellung der Böden Deutschlands die gebührende Berücksichtigung. Insofern erscheint das Buch auch für den Kolloidchemiker besonders beachtenswert.

Dem Autor kam für die Abfassung seines Buches sehr zu statten, daß er schon vorher die Bodenverhältnisse in zahlreichen Gegenden Deutschlands, zum Teil durch eigene umfangreiche Spezialkartierungen, an Ort und Stelle studieren konnte, daneben aber, auf solider chemischer Grundlage fußend, auch selbständig auf dem Gebiete der laboratoriumsmäßigen Bodenuntersuchung arbeitete und sich zudem eine sehr eingehende Kenntnis der umfangreichen in- und ausländischen Fachliteratur anzueignen wußte.

Einleitend werden die Wege und Ziele der deutschen bodenkundlichen Forschung besprochen. Diese darf sich heute nicht mehr mit rein statischen Angaben über physikalische Eigenschaften des Bodens, Nährstoffreserven usw. begnügen, sondern muß vor allem die Dynamik des Bodens erfassen, die hauptsächlich vom Klima und der individuellen Struktur der Böden abhängt. Erstrebenswertes Ziel ist, Konstitution und Dynamik des Bodens schon draußen im Gelände möglichst weitgehend zu erkennen. Das dürfte nur dann gelingen, wenn sich Gelände- und Laboratoriumsuntersuchungen dauernd gegenseitig befruchten, was bisher leider oft noch zu wenig ge-

schah. Gerade auch in dieser Richtung vermag das Buch eine Brücke zu schlagen, die von recht vielen deutschen Bodenkundlern auf ihrem weiteren Arbeitswege beschritten werden sollte.

Der erste, allgemeine Teil des Buches behandelt die chemischen und biologischen Prozesse des Auf- und Abbaues, die Kräfte der Erhaltung und der Zerstörung, die in den deutschen Acker- und Waldböden wirksam sind, sowie ihren Einfluß auf das Gedeihen der Pflanzen. Allenthalben ist dabei der Verfasser erfolgreich bemüht, die Erkenntnisse der modernen Kolloidforschung in bodenkundlicher Richtung auszuwerten. Z. B. gilt dies für das Kapitel „Tonbildung und Tonzersetzung", das sich hauptsächlich auf die Forschungen von G. Wiegner, S. Mattson u. a. stützt. Diese zum Teil ziemlich komplizierten chemischen Vorgänge werden auch demjenigen Leser, der mit den Begriffen der Kolloidchemie weniger vertraut ist, durch knappe, klare Darstellung und sinnfällige, graphische Skizzen verständlich gemacht. Grundprozesse der Bodenbildung sind Verwitterung und Tonaufbau; durch letzteren „entstehen völlig neuartige Teilchen kolloider Größenordnung, die wegen ihrer bedeutenden Wasser- und Nährstoffträgereigenschaften gemeinsam mit dem Humus als wesentlichste Bestandteile der Acker- und Waldböden anzusehen sind". Auch bei Besprechung der für die Bodenstruktur maßgebenden Faktoren, des Wasserhaushaltes der Böden und der in ihnen wirksamen Umformungsenergien spielen kolloidchemische Gesichtspunkte eine hervorragende Rolle.

Der zweite, systematische Hauptteil des Buches erläutert die bisher bekannten Zusammenhänge zwischen Bodendynamik und Ausbildung der verschiedenartigen Bodenprofile. Mit Recht nimmt der Verf. hier bei Besprechung der deutschen Bodentypen nachdrücklich Stellung gegen die von H. Stremme eingeführte, einseitig morphologische Betrachtungsweise, die eine einwandfreie Beurteilung und Kartierung der Bodentypen nach rein äußerlichen Profilmerkmalen für möglich, Laboratoriumsuntersuchungen zur Deutung des Bodenprofiles dagegen für durchaus entbehrlich hält. „Für die kolloidchemische Bodenforschung bedeutet der Begriff Bodentypus nicht mehr im Sinne von H. Stremme ein durch bestimmte Faktoren hervorgerufenes Profilgepräge, sondern sie versteht darunter den Neubildungs-, Umformungs- und Verlagerungszustand der kolloiden Bodenbestandteile (Humus- und Tonteilchen)." In diesem Sinne werden die wesentlichen Bodentypen Deutschlands eingehend geschildert; gut gelungene Photos von einer Reihe typischer Bodenprofile (meist Originalaufnahmen des Verf.) bilden dazu eine willkommene Ergänzung. Zahlreiche Hinweise auf praktische Auswertungsmöglichkeiten der theoretisch-bodenkundlichen Erkenntnisse für die deutsche Land- und Forstwirtschaft gestalten die Lektüre dieser sehr flüssig geschriebenen Kapitel besonders anregend.

Im ganzen bedeutet das inhaltsreiche Buch von W. Laatsch zweifellos eine wertvolle Bereicherung der deutschen Bodenkunde-Literatur und sei daher nicht nur dem im Gelände tätigen Bodenkundler, für den es in erster Linie geschrieben ist, sondern aus den oben dargelegten Gründen auch dem bodenkundlich interessierten Agrikulturchemiker und Kolloidchemiker zu eingehendem Studium bestens empfohlen. F. Härtel (Freiberg i. Sa.)

Ergebnisse der Enzymforschung. Herausgegeben von F. F. Nord und R. Weidenhagen. 7. Band. XIV, 437 Seiten mit 29 Abbildungen. (Leipzig 1938, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.) Preis RM 32.—, geb. RM 34.—.

Man kann kaum etwas Besseres zum Lobe dieses 7. Bandes der „Ergebnisse" sagen, als daß er wieder voll die Höhe der vorausgehenden hält. Der wiederum weitgespannte Rahmen, der die theoretischen Vorstellungen über Katalyse ebensowohl umfaßt wie die Biochemie der Mikroorganismen und die Spezifitätsprobleme der Immunochemie, entspricht der Bedeutung der Enzymforschung, von der auch scheinbar entlegene Teile der theoretischen Chemie und der Biologie berührt und befruchtet werden. Gerade die Gegenüberstellung von weit auseinanderliegenden Forschungsrichtungen und Gesichtspunkten macht die Ergebnisse der Enzymforschung so anregend und fruchtbar für jeden, der von dem einen oder anderen Blickpunkt aus am biologisch-chemischen Geschehen interessiert ist. Aus dem Inhalt mögen im folgenden einige wichtige Beiträge besonders erwähnt werden. Von Allan E. Stearn-Columbia werden neuere reaktionskinetische Prinzipien auf das Problem der Enzymkatalyse angewendet, wobei die auf quantenmechanischer Grundlage aufgebauten Betrachtungen über die Hydrolyse der C—O- und der C—N-Bindung und die Möglichkeit ihrer katalytischen Beeinflussung besondere Beachtung verdienen. — Die Zusammenfassung von E. Bamann-Tübingen über „Lyo- und Desmoenzyme" zeigt die Fruchtbarkeit, aber auch die definitionsgemäßen und tatsächlichen Schwierigkeiten der von R. Willstätter ausgehenden Forschungsrichtung, welche eine genauere Beschreibung des Enzymsymplexes, also des kolloiden Verbandes der Enzyme, insbesondere in der Zelle selbst, und seiner Auswirkung auf die Löslichkeit und andere Eigenschaften der Enzyme anstrebt. — B. Helferich-Leipzig gibt, anknüpfend an einen im 2. Band erschienenen zusammenfassenden Beitrag, einen Überblick über die neueren Ergebnisse der Spezifitätsprüfung und der an hochgereinigten Präparaten durchgeführten chemischen Untersuchung des Emulsins, sein Schüler H. Bredereck-Leipzig berichtet über neuere Untersuchungen an Nukleasen, die insbesondere im Hinblick auf die Konstitutionsforschung der Nukleinsäuren und ihrer Abbauprodukte von großer Bedeutung sind. — M. L. Anson-Princeton beschreibt die überraschend einfache Isolierung eines weiteren kristallisierten Enzyms aus der Gruppe der Proteasen, nämlich der Karboxy-polypeptidase. — In dem Beitrag von F. Schneider-Dresden, Enzyme in der Gerberei, wird ähnlich wie schon in früheren Bänden ein Gebiet aus der technischen Anwendung der Enzyme zusammenfassend behandelt. Bekanntlich spielen Enzyme, insbesondere unter ihnen die eiweißspaltenden, eine außerordentlich wichtige Rolle als Hilfsmittel, aber auch als Feinde des Gerbers. Die Abhandlung beschreibt Anwendung und Bedeutung der Enzyme für die wichtigsten Prozesse der Gerberei und gibt in diesem Rahmen einen sorgfältigen Überblick über die Eiweißbestandteile der Haut und ihr Verhalten gegenüber proteolytischen Enzymen. — Die Abhandlung von Thunberg-Lund über „Die Dehydrogenasenforschung der letzten Jahre" läßt in besonderem Maße diejenigen Arbeiten zu Worte kommen, die etwas abseits der, durch die Reindarstellung und die chemische Aufklärung von Enzymen bestimmten, stürmischen Entwicklung dieses Gebietes

liegen. Der Auffassung von Thunberg, der den Versuch unternimmt, zwischen wasserstoffaktivierenden Fermenten und Wasserstoffüberträgern zu unterscheiden, wobei den letzteren, auch wenn sie hochmolekularer Natur sind, der Fermentcharakter abgesprochen und demnach z. B. das gelbe Atmungsferment nicht zu den Enzymen gezählt wird, kann sich Referent allerdings nicht anschließen. Wasserstoffübertragung zwischen zwei Substraten, die selbst nicht miteinander reagieren, ist eine echte Katalyse und die daran beteiligten kolloiden Biokatalysatoren, z. B. Zytochrom bzw. gelbes Ferment, sind daher in jeder Hinsicht wirkliche Fermente. — In dem Beitrag „Chemische Konstitution von Fermenten" gibt O. Warburg einen ausgezeichneten Überblick über die letzten und erstaunlich erfolgreichen Arbeiten seines Laboratoriums auf dem Gebiete der Oxydoreduktionsenzyme, die für die Entwicklung der Enzymforschung bahnbrechend und entscheidend sind. — Die Aufsätze von K. Bernhauer-Prag (Biochemie der Essigbakterien), J. R. Marrack-London (Immunochemistry and its Relation to Enzymes), H. Raistrick-London (Biochemistry of Lower Fungi), H. Karström-Helsinki (Enzymatische Adaption bei Mikroorganismen) können hier nur erwähnt werden. Scheinbar dem eigentlichen Enzymgebiet etwas ferner stehend, enthalten sie eine Fülle von Resultaten und Beobachtungen, die erst künftige Forschungen voll in die Enzymchemie eingliedern werden. — Die unter großen Gesichtspunkten geschriebene und an die Grenzen unserer Naturerkenntnis heranführende Abhandlung von A. Mittasch „Katalyse und Determinismus" kann in wenigen Zeilen hier nicht besprochen werden; um so mehr sei sie jedem zur Lektüre empfohlen, dem es um eine Weiterentwicklung seines naturwissenschaftlichen Weltbildes zu tun ist.

W. Graßmann.

Patent-Teil.

Die Herstellung von entglänzten, künstlichen Gebilden aus Zellulose oder Zellulosederivaten.

Von Willibald Machu (Wien).

(Eingegangen am 22. April 1938.)

Viele Kunstseidensorten besitzen einen harten, metallisch oder glasig wirkenden Glanz, der für viele Verwendungszwecke heute nicht mehr erwünscht ist. Obwohl man trachtete, die natürliche Seide in allen ihren Eigenschaften möglichst weitgehend nachzuahmen, wies der hohe Glanz der Kunstseide nur allzu deutlich auf den künstlichen Ursprung dieser Faser hin. Die künstlichen Zellulosegebilde waren daher wegen ihres glänzenden und speckigen Aussehens insbesondere dort für viele Zwecke unbrauchbar, wo ein edles, mattes Aussehen der Kunstfasern oder der daraus hergestellten Waren erwünscht war.

Man hat daher in letzter Zeit zahlreiche Vorschläge gemacht, den hohen Glanz der Kunstseide sowie ihre Durchsichtigkeit und das Durchscheinen zu vermindern oder zur Gänze zu beseitigen. Die Entwicklung der Herstellung von matten Kunstfasern ist heute bereits so weit vorgeschritten, daß man nicht nur trachtet, den Glanz der Kunstseide unter jenen der natürlichen Seide herabzudrücken, sondern die Naturseide selbst nachzumattieren.

Während dieses Bestreben bei der Kupferseide durch Einführung des Streckspinnverfahrens von Erfolg gekrönt war und Fäden von einem silbrig matten Glanz erhalten wurden, suchte man bei der Viskoseseide dieses Ziel durch Anwendung der sogenannten Mattierungsverfahren zu erreichen. Diese Verfahren beruhen entweder in einer geeigneten Nachbehandlung der bereits fertigen Fäden, in einer bestimmten Beeinflussung des Spinn- oder Herstellungsverfahrens, insbesondere aber in einer Zufügung gewisser Körper zur Spinnmasse vor dem Verspinnen, welche eine Veränderung der Lichtabsorption bzw. Lichtreflexion der fertigen Kunstfaser bewirken sollen. Diese Zusätze sind entweder organische Stoffe, wie Öle, Paraffin, Petroleum u. dgl., in emulgierter Form oder feste Körper meist anorganischer Natur, wie insbesondere Titandioxyd oder Bariumsulfat, ebenfalls in feinst verteilter Form. Diese Stoffe bleiben auch in der fertigen Kunstfaser in feinster Suspension erhalten und bringen so den gewünschten Effekt, nämlich die Glanzverminderung hervor. Durch den Zusatz einer Ölemulsion wird ein geringeres Matt mit einem immer noch deutlich vorhandenen Oberflächenglanz erzielt, während die für die Praxis besonders wichtige Entglänzung mit Pigmenten wie Titandioxyd tiefmatte Fäden ergibt. Durch abgestufte Mengen des Zusatzes lassen sich verschiedene gewünschte Mattierungsgrade, beispielsweise halbmatt und vollmatt, gewinnen. Für die Entglänzung ist das Lichtbrechungsvermögen der Zusatzstoffe besonders wichtig, da von der Größe der Differenz der Brechungsindizes des Mattierungsmittels und der Fasersubstanz die Größe des Mattierungseffektes abhängt.

Die Nachbehandlungsverfahren bestehen gewöhnlich darin, daß die Kunstfaseroberfläche verändert wird oder daß auf der Faser bestimmte Stoffe niedergeschlagen werden. Auch durch Erzeugung gasgefüllter Hohlräume im Fadeninneren läßt sich der Glanz der Kunstfaser vermindern. Die Hohlräume sind entweder schlauch- oder röhrenförmig ausgebildet oder aber vollkommen ungleichmäßig über den Querschnitt des Fadens verteilt. An den zahlreichen Übergängen der verschieden stark brechenden Medien Luft—Seide kommt durch oftmalige Lichtbrechung eine diffuse Lichtzerstreuung zustande, wodurch eine Glanzverminderung und ein der Naturseide ähnlicher Schimmer hervorgerufen wird. Die Mattierung durch besondere Maßnahmen beim Spinnprozeß läuft meist auf eine Veränderung des Querschnittes der Einzelfasern, Ausbildung gröberer oder feinerer Zähnelungen hinaus[1]).

Die Mattierungsverfahren kann man daher in folgende Gruppen einteilen:

[1]) A. Herzog, Melliands Textilber. **16**, 829 (1935).

I. Spinnmattierung, Zusatz von Fremdstoffen zur Spinnmasse.
   1. Zusatz anorganischer Stoffe, Pigmentmattierung.
   2. Zusatz organischer Stoffe, Ölmattierung.
   3. Zusatz anorganischer und organischer Stoffe.

II. Mattierung durch Bildung von Hohlräumen im Fadeninneren (Luftseide, Hohlseide), Gasmattierung.

III. Glanzverminderung durch Änderung des Reifegrades, Verwendung besonders zusammengesetzter Fällbäder oder anderer Maßnahmen während des Spinnvorganges, jedoch meist unter Verwendung einer normal zusammengesetzten Spinnmasse.

IV. Mattierung durch Nachbehandlung, Nachmattierung.

Am wichtigsten sind die Spinnmattierungsverfahren (I.). Wie aus der bereits heute sehr großen Verwendung von halbmattierten oder matten Kunstseiden in der Weberei, der Erzeugung von matten Kunstseidenwollgarnen usw. hervorgeht, haben die Mattierungsverfahren für die Kunstseideindustrie eine große technische Bedeutung erlangt. Die Vorschläge über Entglänzungsmittel und Mattierungsverfahren sind in der Patentliteratur ungemein zahlreich gewesen. Im folgenden Aufsatz sollen daher die neueren, durch die Patentliteratur des In- und Auslandes bekanntgewordenen Mattierungsverfahren kurz besprochen werden. Über die älteren Mattierungsverfahren bis zum Jahre 1929 hat bereits W. Dyes[2]) berichtet, während die darauffolgende Literatur bis zum Jahre 1934 von mir eingehend behandelt wurde[3], [4]). Wegen der Fülle des vorhandenen Materiales kann jedoch im vorliegenden Aufsatz nur die Mattierung nach den unter I. bis III. genannten Verfahren behandelt werden, während die Nachmattierung (IV.) zum Gegenstand eines besonderen Aufsatzes gemacht werden wird[5]). Die Patentliteratur ist bis Anfang 1938 berücksichtigt.

Die Besprechung der Patentschriften erfolgt in jeder Gruppe zunächst an Hand der deutschen Reichspatente (DRP), dann der österreichischen (ÖP), schweizerischen (SchwP), britischen (EP), französischen (FP) und amerikanischen (AP) Patentliteratur. Um überflüssige Wiederholungen zu vermeiden, sind solche Patentschriften, die in Form einer gleichlautenden, aber früher erschienenen Veröffentlichung bereits in meinen Abhandlungen[3], [4]) besprochen wurden, nicht mehr behandelt worden, selbst wenn z. B. die korrespondierende amerikanische Patentschrift erst im Jahre 1937 veröffentlicht wurde.

I. Spinnmattierung, Zusatz von Fremdstoffen zur Spinnmasse im Verlaufe deren Herstellung.

1. Zusatz von anorganischen Stoffen zur Spinnlösung, Pigmentmattierung.

Im DRP 643995 der Imperial Chemical Industries Ltd. (SchwP 189112, EP 448262, FP 783108, 1937) wird vorgeschlagen, das Titandioxyd vor seiner Einverleibung in die Spinnmasse mit einer wasserlöslichen oder wasserunlöslichen Chromverbindung zu behandeln. Es wurde nämlich gefunden, daß dadurch das abnormal schnelle Ausbleichen von mit Titandioxyd mattierter und gefärbter Kunstseide im Tageslicht oder in der Sonne im feuchten Zustande verhindert werden kann. Beispielsweise wird das Titandioxyd 1 Stunde bei 85—95° in einer 1 proz. Lösung von Kalium- oder Natriumbichromat behandelt. Auch Chromchlorid und -fluorid kann zur Behandlung des Titandioxyds verwendet werden. Als wasserunlösliche Chromverbindungen sind feinverteiltes Chromhydroxyd oder Chromoxyd genannt.

Radioaktive Kunstseide wird nach dem Verfahren des DRP 603706 von L. Gruncig geb. Nill (1934) durch Einverleibung von kurzlebigen radioaktiven Stoffen wie Thorium in viskose Lösungen erhalten. In der Patentschrift ist allerdings nicht angegeben, ob der Glanz der Fäden durch den Zusatz des Thoriumpräparates vermindert wird.

Gefärbte Kunstseide oder andere Spinnprodukte, wie Roßhaare, Bändchen, Filme u. dgl. werden nach dem Verfahren des ÖP 143626 (1935) der ersten österreichischen Glanzstoffabrik durch Verwendung verschiedener, mit je einer Pigmentfarbe vorgefärbten Spinnlösungen und deren Vermischung in abgemessenen Mengen vor dem Verspinnen hergestellt.

Sehr merkwürdige Gebilde werden nach dem Verfahren des ÖP 146181 (SchwP 187083, 1937; FP 46638, 1936) der Deutschen Bekleidungsindustrie A. G. durch Zusatz von grobkörnigen festen Stoffen, wie z. B. Infusorienerde, zur Spinnlösung erhalten. Diese verhältnismäßig großen Körper versehen den Faden in seiner Oberfläche mit Erhebungen oder Vertiefungen von wulstiger und knotiger Beschaffenheit. Auch Knicke können im Faden hervorgerufen werden. Bei Fasertitern von 1—10 Deniers liegt die Teilchengröße etwa zwischen 4 und 10 Mikron.

Verspinnt man eine Viskoselösung, deren Gehalt an Zellstoff der übliche ist, deren Schwefelgehalt aber den normalen wesentlich übersteigt, indem der Viskoselösung Schwefelkohlenstoff in einer Menge zugesetzt wurde, die etwa 20 Proz. der zur Herstellung des Xanthates verwendeten Schwefelkohlenstoffmenge beträgt, so erhält man künstliche Fäden mit mattem Glanz (ÖP 148695 von St. Sorbelli, 1937; EP 432328, FP 778947, 1935).

Da es sich gezeigt hat, daß durch Verwendung eines kalzinierten Titandioxydpigmentes wegen der außerordentlichen Härte der Kristalle die metallenen Spinnapparaturen sehr stark abgeschliffen oder die Kunstspinnfäden selbst durch die harten Kristallkanten aufgerauht werden, setzt die I. G. Farbenindustrie A. G. nach dem Verfahren des ÖP 150994 (1937) der zu verspinnenden Lösung farblose Titanate von Zink, Aluminium, Magnesium, Beryllium oder Zinn als Mattierungsmittel zu. Als besonders geeignet sollen sich diejenigen Titanate erwiesen haben, die außer Titandioxyd noch zwei farblose Oxydkomponenten enthalten, wie z. B. Zinkmagnesiumtitanat.

An Stelle der im DRP 643995 beschriebenen Behandlung des Titandioxyds mit Chromverbindungen kann nach einem weiteren Vorschlage der Imperial Chemical Industries Ltd. im SchwP 191206 (EP 455642, 1937; FP 805462, 1936) das Titandioxyd auch mit wasserlöslichen oder wasserunlöslichen Verbindungen eines Metalles vom Atomgewicht über 60 der VI. Gruppe des periodischen Systems, insbesondere W, Mo und U, behandelt werden. Dadurch wird die

[2]) W. Dyes, Kunstseide, **11**, 5—11 (1929).

[3]) W. Machu, Literaturzusammenstellung über die Verfahren zur Herstellung von Kunstseide mit vermindertem Glanz aus Zellulose oder Zellulosederivatlösungen, Kunstseide **16**, 392, 426 (1934).

[4]) W. Machu, Hohl- und Luftseide und ihre Herstellungsverfahren. Kunstseide **17**, 150, 194 (1935).

[5]) Melliands Textilberichte, im Druck.

schädliche Wirkung des Titandioxyds auf die Lichtechtheit des gefärbten Materiales beseitigt.

Die Trocknung von feuchten, anorganischen, für die Mattierung bestimmten Pigmenten soll nach dem Verfahren des EP 403944 von H. Dreyfus (1934) nicht nur durch bloßes Erhitzen, sondern durch einen Strom gasförmiger heißer organischer Lösungsmittel wie Dämpfen von Kohlenwasserstoffölen, azeotropischen Gemischen von Lösungsmitteln mit Wasser u. dgl. erfolgen.

Gemäß dem Verfahren des EP 458642 von H. A. Gardner (1937) werden in der Lösung eines Zelluloseesters oder -äthers feste unlösliche Metallphthalate, wie insbesondere die Phthalate von Titan oder Blei, eventuell auch von Kupfer, Kobalt, Kadmium, Mangan, Eisen, Barium, Quecksilber, Kalzium, Antimon, Zinn, Chrom, Aluminium, Arsen oder Silber fein verteilt und die Lösung auf Filme, Streifen oder Fäden verarbeitet. Durch die Gegenwart der Phthalate wird auch die Durchlässigkeit der Gebilde für ultraviolette Strahlen sehr stark herabgesetzt, so daß z. B. bei Verwendung von Filmen als Verpackungsmaterial das Ranzigwerden von Butter besser verhindert werden kann. Die Menge des Zusatzes beträgt etwa 5—15 Proz. des Zellulosegehaltes.

Das EP 460955 der British Celanese Ltd. (1935) betrifft ein Verfahren zur Homogenisierung pigmenthaltiger Spinnlösungen, wobei ein bestimmter Teil der Mischung von Spinnlösung und Pigment dauernd durch ein System befördert wird, das aus einer Spinnpumpe und einer Mischvorrichtung besteht. Den Düsen wird ein Überschuß von pigmenthaltiger Spinnlösung zugeführt, welcher immer wieder zur Zuflußseite des Systems zurückkehrt.

Nach dem Verfahren des EP 465741 der I. G. Farbenindustrie A. G. (FP 811563, ÖP 151642, 1937) wird das mattierend wirkende Pigment nicht der Spinnlösung, sondern bereits der zur Viskoseherstellung bestimmten Holzzellulose während der Aufbereitung oder Trocknung zugegeben. Das Pigment wird entweder im Bleichholländer oder aber auf der Pappenmaschine zugesetzt. Man erspart sich dadurch die gesonderte Maßnahme der Verteilung der Pigmente in der Lösung und soll auch eine gleichmäßigere Verteilung in der ganzen Spinnmasse erzielen.

Im FP 762982 der Titan Co. (1934) sind kräftig leuchtende Titanpigmente, wie z. B. Mg_2TiO_4 und $MgTiO_3$ als Mattierungsmittel beschrieben.

Fäden mit matten und glänzenden Stellen werden nach dem FP 766852 der Firma La Soie Artificielle de Calais (1934) in der Weise hergestellt, daß gleichzeitig oder abwechselnd eine zur Herstellung matter Fäden geeignete und eine normale Viskoselösung durch 2 Spinnpumpen ein und demselben Düsensystem zugeführt werden.

Im FP 807230 der I. G. Farbenindustrie A. G. (1937) wird ein Mattierungsverfahren beschrieben, nach welchem der Spinnlösung gefärbte Titandioxydpigmente einverleibt werden. Die Pigmente sind Metalltitanate, wie z. B. $NiO \cdot TiO_2$; $CoO \cdot 2\,Al_2O_3 \cdot 2\,TiO_2$ oder Verbindungen mit Eisen oder Kupfer.

Da, wie bereits erwähnt, das kalzinierte Titandioxyd wegen der großen Härte seiner Kristalle, insbesondere während des Spinnvorganges, die metallischen Teile der Spinnapparatur beschädigt, schlägt die I. G. Farbenindustrie A. G. im FP 807257 (1937) vor, an Stelle des kalzinierten Titandioxyds ein Produkt zu verwenden, das durch Hydrolyse einer Titanverbindung und Trocknen bei Temperaturen von 80—125° C erhalten wurde.

Zur Erzielung homogener pigmentierter Lösungen wurde im AP 1961229 (Ladrette, 1934) empfohlen, die Spinnlösung nach ihrem Vermischen mit der Pigmentaufschlemmung durch feine Öffnungen von etwa 3 mm bei hohen Drucken von 100—300 kg/cm² hindurchzudrücken und dann erst zu verspinnen.

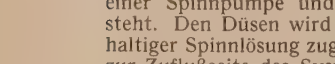
Im AP 1963974 der Celanese Corp. of America (G. H. Ellis, 1934) findet sich die Angabe, daß man zum Zwecke der Glanzverminderung der Spinnmasse aus Zellulosederivaten unlösliche Metallseifen der Metalle Zinn, Aluminium, Eisen und Chrom mit Fettsäuren, sulfonierten Fettsäuren oder Ölen, Harzen, Naphthensäuren u. dgl. einverleiben kann.

Nach dem Verfahren des AP 1987095 der North American Rayon Corp. (R. S. Bley, 1935) wird einer Spinnlösung von Viskose oder Kupferoxydammoniakzellulose eine organische Titanverbindung der allgemeinen Formel $(C_2H_5O)_2TiO \cdot PH_3O_4$ in einer Menge von 1—12 Proz. zugesetzt.

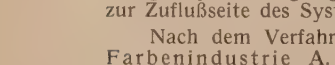
Das wesentliche Merkmal des AP 1999182 der Celanese Corp. of America (C. Dreyfus und W. Whitehead, 1935) besteht in einem Zusatz von fein verteilter Titansäure mit einem Teilchendurchmesser von weniger als 5 Mikron zu Spinnlösungen, wobei gegebenenfalls auch noch Öle mitverwendet werden können.

Feine Teilchen von vorgebildetem Zirkonoxyd bilden das Mattierungsmittel des AP 2000671 von J. A. Singmaster (1935). Außerdem kann noch ein Öl in feinverteilter Form der Spinnmasse zugesetzt werden. Die Menge des Zirkonoxydzusatzes beträgt etwa 4 Proz., auf den Zellulosegehalt bezogen. Die Teilchengröße soll nicht über 0,75 Mikron hinausgehen.

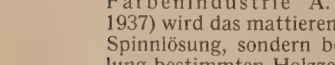
Nach dem Verfahren des AP 2000887 der North American Rayon Corp. (1935) wird der Spinnlösung das Barium-, Strontium- oder Kalziumsalz des Dithiokarbonsäurestärkeesters der Formel



$C = S$, oder allgemein ein Dithiokarbonsäureester,



z. B. der Butylstärkeester



zugesetzt.

Um die schwierige Verteilung des Titandioxyds in Viskose zu erleichtern, wird von der Dupont Rayon Corp. (E. Kline und H. W. Barlow, 1935) im AP 2012232 vorgeschlagen, eine wässerige Lösung von Natriumpyrophosphat als Verteilungsmittel für das Titandioxyd zu verwenden. Die Menge des Pyrophosphats beträgt bloß 0,2—0,7 Proz. des Pigmentes. Das Titandioxyd wird in eine 5 proz. wässerige Lösung des Natriumpyrophosphates eingetragen, gut vermischt oder naß vermahlen und diese Suspension der Viskose zugesetzt. Sollen noch andere anorganische Pigmente oder Mineralöle als Entglänzungsmittel verwendet werden, so sollen diese gesondert und nach dem Titandioxyd der Spinnlösung einverleibt werden.

Nach dem Verfahren des AP 2035997 derselben Firma (M. J. Theumann, 1936) wird in der Azetylierungsmischung, welche Schwefelsäure enthält oder der diese noch absichtlich hinzugefügt wurde, eine weiße unlösliche Verbindung, wie Bariumsulfat, durch Zusatz einer wässerigen Lösung von Bariumchlorid ausgefällt. Die Azetylierungsmischung wird dann in Wasser gegossen, gewaschen, getrocknet und durch

Zugabe geeigneter Lösungsmittel eine Spinnlösung hergestellt. An Stelle von Bariumchlorid kann Bleichlorid verwendet werden. Man kann aber auch gegen Ende des Azetylierungsvorganges eine hydrolysierbare Titanverbindung, wie Titantetrachlorid, und dann eine größere Menge Wasser der Zelluloseazetatlösung zugeben, die Mischung in Wasser fällen, waschen, trocknen und aus dieser Masse die Spinnlösung bereiten.

H. Dreyfus (AP 2042702, 1936) setzt der Spinnlösung eines Zellulosederivates in organischen Lösungsmitteln die Lösung eines Alkylsilikates zu und behandelt die nach dem Trockenspinnverfahren erhaltenen Fäden in wässerigen Lösungen, insbesondere verdünnter Salzsäure, wodurch der Kieselsäureester zersetzt und in den Fäden Kieselsäure abgeschieden wird. Beim Zusatz von Alkalisilikatlösungen zu Viskoselösungen erfolgt die Zersetzung des Silikats durch das saure Fällbad.

Die Schwierigkeiten, die sich bei der Herstellung vollmatter Kunstseidefäden ergeben, welche mit 1 bis 5 Proz. Titandioxyd, bezogen auf den Zellulosegehalt, mattiert sind, soll nach dem Verfahren des AP 2044432 der American Enka Corp. (J. D. W. Hubbeling, 1936) durch eine Zugabe von Bariumsulfat behoben werden können. Das Bariumsulfat, das im Verhältnis von 1 Teil auf etwa 8 Teile Titandioxyd verwendet wird, soll die Anhäufungen des Titandioxyds und Verstopfungen der Spinndüsen verhindern.

Vom gleichen Erfinder stammt der Vorschlag (AP 2052557, 1936), den Spinnmassen von organischen Zellulosederivaten Schwermetallsalze wie z. B. Zinn, Eisen-, Zinkchlorid, Chrom- oder Aluminiumthiozyanat zuzusetzen und dann, wie in der Erschwerungstechnik üblich, nach dem Verspinnen durch eine Behandlung mit wässerigen Lösungen von Alkaliphosphaten in eine unlösliche Verbindung überzuführen.

Nach einem Vorschlage von H. Dreyfus im AP 2052558 (1936) wird einer Spinnlösung ein fein verteilter unlöslicher Stoff zugesetzt, der befähigt ist, sich durch eine chemische Umsetzung bei der Nachbehandlung in den gewünschten unlöslichen Körper zu verwandeln. So wird einer Zelluloseazetatlösung 2—3 Proz. festes Natriumsulfat einverleibt und die Spinnmasse in ein wässeriges Fällbad von Barium- und Ammonrhodanid gesponnen. Man kann aber auch der Zelluloseazetatlösung frisch gefälltes Zinnhydroxyd zugeben, trocken verspinnen und die Fäden mit einer Trinatriumphosphatlösung nachbehandeln. In der Patentschrift ist auch eine Mattierung durch eine Nachbehandlung von Zelluloseazetatsträngen in einer alkoholischen Dinatriumphosphatlösung mit darauffolgendem Umziehen in einer Natriumzinkatlösung erwähnt.

Im AP 2057712 von H. Dreyfus (1936) ist eine Spinnmattierung insbesondere von Zellulosederivatlösungen durch Zusatz von unlöslichen organischen Stoffen in Gel- oder Flockenform beschrieben. Beispielsweise wird ein aus einer Aluminiumnitratlösung gefälltes Aluminiumhydroxyd, frisch gefälltes basisches Zinkkarbonat oder ein Erdalkaliwolframat wie z. B. Bariumwolframat verwendet.

Gemäß einem Vorschlage der Eastman Kodak Co. (H. R. Childs, AP 2059088, 1936) wird das trokkene Pigment mit einem kleinen Teil des trockenen Zelluloseesters vermahlen und diese Mischung der Zelluloseesterlösung einverleibt. Die Dauer des Trokkenmahlens muß so bemessen werden, daß der Druck in den Filterkerzen beim Filtrieren der pigmenthaltigen Zelluloselösung während einer Versuchsdauer von $2^1/_2$ Stunden nicht wesentlich ansteigt und längeres Mahlen keinen wesentlichen Anstieg des Aschengehaltes der durch die Filterkerzen durchgegangenen Spinnlösung ergibt. Das verwendete Pigment ist Titandioxyd.

Das Verfahren des AP 2063897 der Celanese Corp. of America (H. R. J. Riley, R. H. Parkinson und H. H. Sims, 1936) zur Herstellung von Garnen mit verschiedenem Glanz besteht darin, daß eine mit Pigmenten versetzte Lösung eines Zellulosederivates und eine pigmentfreie Spinnlösung durch verschiedene Öffnungen desselben Düsensystems gedrückt werden und die so erzeugten Fasern zu einem Garn vereinigt werden.

Die Firma E. I. Dupont de Nemours (R. Picard und R. Fays, AP 2064355, 1936) empfiehlt, der Viskoselösung ein Alkalimetallsulfantimoniat in einer Menge von 0,25—5 Proz. zuzusetzen und diese Viskose nach dem Streckspinnverfahren zu bearbeiten.

Zur Herstellung von hohlen Flaschenkapseln wird nach dem AP 2071024 derselben Firma (P. M. Clark, 1937) Zink-, Magnesium- oder Bariumtitanat in natriumpyrophosphathaltigem Wasser fein verteilt und diese Dispersion mit Viskose in der Weise vermischt, daß diese 1,5 Proz. Titanat und 7 Proz. Zellulose enthält, worauf die erhaltenen Häutchen mit direkten Farbstoffen gefärbt und mit einer wässerigen Lösung von Glyzerin behandelt werden. Auch Kunstseidefäden können nach diesem Verfahren erzeugt werden.

Ein Verfahren zur Herstellung von entglänzten Kunstseidefäden mit bakteriziden Eigenschaften ist im AP 2072808 der North American Rayon Corp. (R. S. Bley, 1937) beschrieben. Das Verfahren besteht darin, daß in der Zellulosespinnlösung ein Organosol, das wenigstens zwei verschiedene kolloide Metalle wie Kupfer, Silber, Gold oder Zink enthält, welche eventuell vorher mit ultraviolettem Licht bestrahlt wurden, emulgiert werden. Das Organosol wird durch feine Verteilung der kolloiden Metalle in pflanzlichen, tierischen oder mineralischen Ölen, die in der Viskose unlöslich sein sollen, hergestellt.

Nach einem weiteren Vorschlage der gleichen Erfinderin im AP 2072809 (1937) werden zur Verstärkung der bakteriziden Eigenschaften kolloide Metalle und kolloide Metallverbindungen gemeinsam, wie z. B. Kupfer mit Cupri-Cuprooxyd oder -sulfid, Kupferselenid mit Cuprooxyd, Magnesium- und Kupferselenid usw., verwendet.

Nach dem Verfahren der Celanese Corp. of America, AP 2072856 (1937) werden als Entglänzungsmittel unlösliche Wismutverbindungen wie das Oxychlorid oder Hydroxyd verwendet, die für den Organismus unschädlich sind.

Das Entglänzungsmittel nach dem AP 2084389 von H. Dreyfus (1937) besteht aus Bariumsulfat, das auf 600—900° C erhitzt wurde und eine durchschnittliche Teilchengröße von weniger als 0,003 mm aufweist. Das so behandelte Bariumsulfat soll sich besonders fein in der Spinnlösung verteilen lassen.

Gemäß dem Verfahren des AP 2096607 der North American Rayon Corp. (Th. H. Byron, 1937) wird einer Spinnlösung von Viskose oder Kupferoxydammoniakzellulose ein fein verteiltes gefärbtes Titanat von Kobalt, Chrom, Eisen, Nickel oder Vanadium zugesetzt, um gleichzeitig zu färben und zu entglänzen.

Nach dem Vorschlage von H. Dreyfus im AP 2099004 (1937) werden die für die Mattierung erforderlichen Pigmente unter einem verminderten Druck auf Temperaturen von 200—500° C erhitzt. Der Druck soll weniger wie 500 mm betragen. Das Verfahren kommt für solche Pigmente in Betracht, wie z. B. Aluminiumhydroxyd oder Titansäure, die aus wässerigen Lösungen ausgefällt wurden und getrocknet werden müssen.

2. Zusatz von organischen Stoffen zur Spinnmasse, Ölmattierung.

Die Feldmühle A. G. vormals Loeb, Schoenfeld & Co. hat gefunden (DRP 591427, SchwP 163853, 1934), daß es gelingt, seifenbildende ungesättigte Fettsäuren wie Ölsäure oder Rizinolsäure in zur Mattierung ausreichenden Mengen in der Viskose zu emulgieren, wenn die Ölsäure mit einer verhältnismäßig geringen Menge, und zwar 1—3 Proz., auf die Ölsäure berechnet, von SCl_2 oder SCl_4 behandelt wurde.

Matte Gebilde aus Viskose können auch durch Zufügung von Naphtholen für sich oder in Mischung miteinander zur Spinnlösung erhalten werden (DRP 610424, Steckborn Kunstseide A. G., 1935). Die Naphthole sind in der Viskose löslich. Die Mattierung tritt erst beim Spinnen der Kunstfaser auf. Die Naphthole können auch aus der fertigen Faser wieder herausgelöst werden, so daß Hohlseide entsteht.

Zur Erzielung eines matten Glanzes von Kunstseidefäden aus Viskose verwendet die Firma Courtaulds Ltd. (DRP 628837, 1936) eine Viskose, der geringe Mengen eines hochsiedenden flüssigen Petroleums mit einem Siedepunkt über 200° C, wie z. B. Paraffinöl oder Weichparaffin oder eine Mischung beider, zugesetzt worden ist.

Nach dem Verfahren des DRP 636840 der Durand & Huguening A. G. 1936 wird der fertigen Spinnmasse ein lösliches Estersalz einer Dihydroverbindung eines ungefärbten oder annähernd ungefärbten zyklischen Diketons wie z. B. der Schwefelsäureester von Leukoanthrachinon einverleibt und während oder nach dem Koagulieren der Kunstseide der Diketokörper durch saure Oxydation in feiner Verteilung im gebildeten Faden zur Ausscheidung gebracht.

Das Verfahren der Firma Courtaulds Ltd. (DRP 640961, 1937) besteht darin, daß man die Viskose oder sonstige Spinnlösung zuerst filtriert und aus ihr die Luft entfernt, dann einen flüssigen (Petroleum oder Weichparaffin) oder festen Körper (Ruß oder Porzellanton) der Spinnlösung zusetzt, während sich diese auf dem Wege zur Spinnmaschine befindet und das Ganze unter Vermeidung jeder Einführung von Luft in die Lösung mischt, worauf das erhaltene Gemisch der Spinnlösung zugeführt wird. Als Zusatz zur Viskose kann auch eine Leukoverbindung eines Küpenfarbstoffes in Form einer alkalischen Lösung benutzt werden.

Gefärbte und gleichzeitig matte Gebilde aus Zelluloseestern können nach den Angaben des DRP 637829 und 647418 von H. Dosne (1937) durch gleichzeitige Zumischung von festen anorganischen Pigmenten, wie z. B. Titandioxyd oder von Emulsionen indifferenter organischer Körper sowie von Estersalzen von Körpern, die durch saure Oxydation eine gefärbte Verbindung liefern, zur Spinnmasse und Entwicklung der Färbung auf dem Zellulosematerial während oder nach dem Koagulieren erhalten werden.

Die Arbeitsweise des SchwP 164803 der Feldmühle A. G. vorm. Loeb, Schoenfeld & Co., 1934, besteht darin, der Viskose in irgend einem Stadium der Reife einen höheren Fettalkohol, eventuell gemischt mit höheren Fettalkoholsulfonaten, wie z. B. den durch Reaktion von Rizinusölsäure hergestellten flüssigen Fettalkohol, zuzumischen.

Zur Vermeidung einer Zersetzung von zur Mattierung verwendeten Eiweißstoffen durch das Alkali der Viskose hat die I. G. Farbenindustrie A. G. im SchwP 180933 (EP 440449, FP 781268; 1936) vorgeschlagen, die Eiweißstoffe der Zelluloselösung frühestens unmittelbar vor dem Einbringen der Zelluloselösung in die Spinnkessel zuzusetzen. Die Zugabe erfolgt z. B. unmittelbar vor oder während der Entlüftung der Spinnlösung im Spinnkessel oder durch kontinuierliche Untermischung der Eiweißlösung zur Zelluloselösung auf dem Wege vom Spinnkessel zur Spinnmaschine.

Nach einem Vorschlage der Firma British Celanese Ltd. im EP 404933 (1934) wird die Entglänzung von Kunstseide aller Art durch einen Zusatz von fein verteilten Di- oder Polysacchariden, Stärke, Glykogen, Lichenin, Inulin und ähnlichen Kohlehydraten oder deren Derivaten, wie den Azetaten, Lauraten, Stearaten und Benzoaten zu den Spinnlösungen vorgenommen. Insbesondere wird Maisstärke verwendet. Das Fällbad soll, wenn naß gesponnen wird, die Saccharide nicht lösen können. Fäden aus Zelluloseazetat oder anderen organischen Zellulosederivaten werden auch noch in der Hitze mit verdünnten Seifenlösungen nachbehandelt, wodurch noch eine weitere Glanzverminderung hervorgerufen wird.

Elastische Garne sollen nach dem Verfahren des EP 419021 von R. und J. Pickles (1934) durch Vermischen von Viskose mit Latex in einem Mengenverhältnis von 10 Proz. Viskose, bezogen auf den Trockengummigehalt einer 40proz. Latexlösung und Verspinnen hergestellt werden können. Diese Produkte können nach einem weiteren Vorschlage derselben Erfinder im EP 422671 (1935) durch Zugabe von festen Farbstoffen wie Direktfarbstoffen, auch gefärbt werden.

Zum Zwecke der Glanzverminderung oder Mattierung setzt die North British Rayon Ltd. (EP 419477; 1934) der Spinnlösung einen Dibenzyläther oder dessen Halogenderivat, gegebenenfalls unter Verwendung von Netz- oder Emulgierungsmitteln wie sulfonierten Fettalkoholen oder Fettsäuren zu. Als Lösungsmittel für den Dibenzyläther wird Äthylalkohol verwendet.

Von H. Dreyfus wird im EP 429102 (1935) zum Zwecke des Mattierens von Azetatseide vorgeschlagen, den Spinnmassen Ligninlösungen in organischen Lösungsmitteln zuzusetzen. An Stelle des Lignins können auch dessen Methyl-, Azetyl,- Benzoyl- und andere esterartige oder ätherartige Derivate in geeigneten Lösungsmitteln verwendet werden.

Gemäß dem Verfahren des EP 433249 der British Celanese Ltd. (1935) werden entglänzte Fäden, Garne, Filme usw. aus Zellulosederivatlösungen hergestellt, welche Öle oder ölige Stoffe wie sulfonierte Öle, Twitchells Reagens, Mineralöle und verseifbare Öle und/oder Fällungsmittel zusammen mit Seifen und/oder Tetrahydronaphthalin enthalten. Die Mineralöle werden stets mit einem verseifbaren Öl gemeinsam verwendet. Als Fällungsmittel dienen leicht flüchtige Stoffe wie Xylol, Benzin, Toluol, Benzol,

Kerosin oder deren Mischungen, als Seifen Natrium-, Kalium- oder Triäthanolaminseifen. Die Spinnlösungen können aber auch noch gepulverte Metalle und Pigmente, Farbstoffe, Lacke, entflammungsverzögernde Stoffe wie β-Chlornaphthalin, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Plastizierungsmittel wie Glykol, Glyzerinoleate und -stearate, Oleate oder Stearate von Triäthanolamin sowie Schlichten wie z. B. Wachs, Gelatine, Stärke, Gummi, Salze von Harzsäuren und Glyzeride enthalten. Die Seifen und/oder das Tetrahydronaphtalin kann in Mengen bis zu 40 Proz., bezogen auf das Zellulosegewicht, vorhanden sein. Die Lösungen werden nach dem Trockenspinnverfahren auf künstliche Gebilde verarbeitet.

Durch einen Zusatz von Styrol zu Spinnlösungen, welche Fäden aus regenerierter Zellulose ergeben, wird nicht nur eine Entglänzung, sondern auch ein weicher Griff und eine gute Naßfestigkeit erzielt (EP 435948 von H. W. K. Jennings, 1935). Das Styrol wird entweder als Distyrol oder in einem höheren Polymerisationsgrad, gelöst in Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, aromatischen Kohlenwasserstoffen oder Körpern der Terpenreihe, verwendet. Neben dem Styrol können auch noch andere mattierend wirkende Zusätze wie solche von Ölen gemacht werden.

Im EP 443060 der British Celanese Ltd. (AP 2 066 340, 1936) ist ein Mattierungsmittel für künstliche Gebilde aus Zellulosederivaten geschützt, das aus chlorierter Stärke in fein verteilter Form besteht. Dieses Produkt soll aus Stärke durch Behandlung mit Chlor oder Salzsäure in der Kälte erhalten werden können. Durch eine Nachbehandlung der fertigen Azetylzellulosefäden mit heißem Wasser kommt die Entglänzung erst voll zur Geltung.

Nach dem Verfahren des EP 448409 der British Celanese Ltd. (1936) werden den Spinnlösungen von Zellulosederivaten hochmolekulare Alkohole wie Zetyl-, Oktodezyl-, Carnaubyl-, Arachyl-, Zeryl-, Isozeryl-, Melissylalkohol, ferner Lanolin, Cholesterol und Isocholesterol, Phytosterol und andere Styrolalkohole, eventuell gemeinsam mit ihren Estern, in Mengen von 2—20 Proz. des Zellulosederivates zugesetzt. Auch Petroleum oder schwere Kohlenwasserstoffe sowie Pigmente, Füllmittel, Lacke, Farben, die Entflammung verzögernde Stoffe usw. können mitverwendet werden. Der Zusatz erfolgt in Form einer Lösung in organischen Lösungsmitteln. Die Fettalkohole können auch durch eine Nachbehandlung den fertigen Gebilden einverleibt werden. Der Zusatz der Fettalkohole bewirkt, daß eine bedeutend geringere Zeit (Verminderung um etwa 30 Proz.) zur Entglänzung der Fäden bei Behandlung mit heißen wässerigen Lösungen erforderlich ist.

Gemäß der Arbeitsweise des EP 450208 derselben Erfinderin (1936) soll durch einen Zusatz von einem Öl und einem Äther, der durch Kondensation von Aldehyden mit aliphatischen Hydroxyverbindungen erhalten wurde, das Weben und Stricken der aus Zellulosederivaten bestehenden Fäden erleichtert werden. Zur Entglänzung können weiter Jitandioxyd, Antimonoxyd, Zinnoxyd, Stärke und unlösliche organische Verbindungen von hohem Schmelzpunkt der Spinnmasse zugesetzt werden.

Im EP 455930 der Celanese Corp. (1936) wird vorgeschlagen, als Spinnmattierungsmittel der Azetatspinnmasse Agar-Agar in feiner Verteilung der Spinnmasse zuzusetzen. Das Agar-Agar soll das Wiederglänzendwerden der Fäden verhindern.

Nach einem Vorschlage der Firma Comptoir des Textiles Artificielles im FP 45764 (Stammpatent FP 763807, 1935) sind für die Entglänzung von Kunstseide auch solche Verbindungen geeignet, bei welchen sich zwischen zwei Kohlenstoffatomen ein heterozyklischer Ring mit einem Sauerstoff, Schwefel-, Selen- oder Telluratom einlagert. Derartige Körper sind z. B. Thianthren, Diphenylfurfuran, Diphenylthiophen, Methyldinaphthoxanthen, Isodinaphthalenoxyd, 2-4-Diphenylthiophen. Tetraphenylthiophen und andere.

Matte Kunstseide insbesondere aus Viskose wird durch einen Zusatz von feinverteiltem, festem, chloriertem Diphenylen in Mengen von 0,2—10 Proz. gemeinsam mit inerten Stoffen wie Petroleumöl, Vaselin oder Paraffin nach dem Verfahren des FP 765058 der Viskose Co. (EP 409625, 1934) erhalten.

A. Lauermann gibt zur Viskoselösung etwa 2—5 Proz. Latexlösung oder natürliche oder künstliche Kautschuklösung zu und benutzt den sich im schwefelsauren Fällbad ausscheidenden Schwefel gleich als Vulkanisationsmittel für den Kautschuk (FP 767900, 1934).

Von H. Dreyfus werden gemäß dem Verfahren des FP 790849 (1935) den Spinnlösungen von Zellulosederivaten, insbesondere von Zelluloseazetat mit wenigstens 56 Proz. Azetylgehalt 4—8 Proz. natürlicher oder synthetischer Kautschuk, gegebenenfalls auch noch ein Alkydharz in Mengen von 10—20 Proz., bezogen auf das Gewicht des Zellulosederivats, zugesetzt und auf künstliche Fäden, Bänder, Häutchen und dergleichen verarbeitet.

Von der I. G. Farbenindustrie A. G. wird im FP 800396 (1936) vorgeschlagen, den weichen Glanz von Kunstseidefäden aus Kupferseide durch einen Zusatz von Fichtenöl noch weiter herabzumindern. Nach einem weiteren Vorschlage derselben Erfinderin im FP 800827 werden der Spinnlösung von Kupferoxydammoniakzellulose 2—5 Proz. von Rückstandsölen der Kampferherstellung mit Hilfe von Terpentinöl, eventuell gemeinsam mit Terpentinalkohol, einverleibt.

Nach dem Verfahren des FP 815288 der I. G. Farbenindustrie A. G. (1937) werden als Mattierungsmittel Rückstände von der katalytischen Alkoholdarstellung aus Kohlenoxyd und Wasserstoff verwendet, nachdem sie einer katalytischen Hydrierung bei hohen Drucken unterworfen wurden. Der Spinnmasse wird aber nur der bei 140—350° C abdestillierende Anteil des Hydrierungsproduktes zugesetzt.

Im AP 1970572 der E. I. Du Pont de Nemours & Co. (H. A. Murray und G. D. Patterson, 1934) ist die Herstellung von wässerigen Emulsionen von Zellulosederivaten, insbesondere von Nitrozellulose, mit Ölen und organischen Lösungsmitteln wie Toluol, Gasolin u. dgl. beschrieben. Die Emulsionen dienen vorwiegend zur Herstellung von Filmen oder Überzügen.

Entglänzte Viskose wird nach dem Vorschlage der North American Rayon Corp. (R. S. Bley, AP 1981643, 1934) durch feinste Verteilung von aliphatischen Estern oder Stärkeestern von Monothiokarbonsäuren oder deren Alkali- oder Erdalkalimetallsalzen in der Viskose erhalten. Im Ausführungsbeispiel ist das Kalziumsalz des Monothiokarbonorthoisobutylesters genannt.

Von der American Bemberg Corp. (G. Hardt) wird im AP 1984303 (1934) vorgeschlagen, den Spinnlösungen für die Herstellung künstlicher Produkte aus

Zellulose oder Zellulosederivaten ein Phosphorprotein wie Kasein, Parakasein oder Vitellin, weiter Petroleum, Ölsäure und Triäthanolamin zuzusetzen. Das Petroleum kann auch fehlen. Nach einem weiteren Vorschlage derselben Erfinderin im AP 1984304 werden, den Spinnlösungen Emulsionen von Kasein, Terpineol Paraffinwachs und Petroleum in Mengen von je 5 Proz., auf den Zellulosegehalt der Lösung bezogen, einverleibt.

Den Gegenstand des AP 2002822 der I. G. Farbenindustrie A. G. (H. Mahn, H. Meyer und H. Pfannenstiel, 1935) bildet ein Verfahren zur Herstellung matter Fäden aus regenerierter Zellulose, wobei in einer Viskoselösung wenigstens 0,1 Proz. eines organischen Säureamids aus der Gruppe Methylazetanilid, Äthylazetanilid, symmetrischer Diäthyldiphenylharnstoff, unsymmetrischer Diphenylharnstoff, Äthylphenyläthyltolylharnstoff, N-Diäthyl-benzamid, Methylbenzamid und N-Isobutylbenzamid emulgiert werden.

Fäden aus Viskose- und Kupferoxydammoniakzellulose mit vermindertem Glanz können auch durch einen Zusatz von Alkyl- oder Dialkylnaphthalinen zu den Spinnlösungen erhalten werden [AP 2021849 der North American Rayon Corp. (übertragen von R. S. Bley, 1935)]. Dieses Alkylderivat soll wasser- und alkaliunlöslich sein, einen Siedepunkt von über 100° C haben und die Struktur $C_{10}H_7(R)_x$, wobei R eine Alkylgruppe bedeutet, aufweisen.

Von derselben Erfinderin stammt der Vorschlag (AP 2030736, 1936), einer Viskose- oder Kupferoxydammoniaklösung Alkylderivate des Disilans $H_3Si \cdot SiH_3$ einzuverleiben. Diese Stoffe wirken nicht nur stark entglänzend, sondern machen auch die Fäden nicht entflammbar. Die Alkylderivate haben folgende Struktur: $RH_2Si—SiH_2R, R_2HSi—SiH(R_x)_2$ und $R_3Si—Si(R_x)_3$, wobei R und R_x gleiche oder verschiedene Alkylradikale bedeuten. Die Disilane bleiben flüssig und in der Zellulose fein verteilt. Im Ausführungsbeispiel ist Hexamethyldisilan genannt.

Im AP 2030737 derselben Firma (1936) sind dann Zellulosespinnlösungen mit Zusätzen von aromatischen Siliziumverbindungen geschützt. Als derartige Verbindungen sind folgende aufgezählt: Phenylsiliziumtriäthyläther, Silicobenzoesäure, Triäthylphenylsiliziumchlorid, Siliziumtriphenylchlorid, Siliziumtetraphenyl, $C_{24}H_{20}Si$, Trisilicobenzoylkieselsäure, $C_{18}H_{18}Si_4O_7$, Silicotetranitrotetraphenyl, Siliziumtetrabenzol, p-Silizotolylchlorid ($C_7H_7SiCl_3$), Silicotolylsäure ($C_7H_8SiO_2$) und Silicotetratolyl ($C_{28}H_{28}Si$).

Weitere Ausgestaltungen dieser beiden letzteren Verfahren sind dann in den AP 2030738 und 2030739 derselben Firma (1936) beschrieben. Den Gegenstand, des AP 2030738 bildet der Zusatz von Silicoessigsäure, Silicopropionsäure u. dgl., kurz allgemein Verbindungen der Formel RSiOOH, wobei R einen Alkylrest oder deren Ester mit einwertigen aliphatischen Alkoholen bedeutet, zu Spinnlösungen von Viskose oder Kupferammoniakzellulose. Siliziumverbindungen der Formel $RSiH_3$, $RSiH(OH)_2$ und $RSiH_2OH$, wobei R einen Alkylrest darstellt, sind als Zusätze zu Spinnlösungen durch das AP 2030439 geschützt.

Entglänzte Kunstseide, welche für ultraviolettes Licht undurchlässig ist, wird nach dem Verfahren des AP 2030740 derselben Firma aus Spinnlösungen von Viskose oder Kupferammoniakzellulose erhalten, welche entweder die Triphenylverbindungen des Antimon- oder Wismutwasserstoffs, Phthalimid und p-Amidobenzoesäure enthalten.

Nach dem Verfahren des AP 2038836 von H. Gardner (1936) wird in Zelluloseesterseide Titanphthalat oder ein ähnliches Titansalz einverleibt. Dieses Mattierungsmittel soll auch auf die Schimmelpilzbildung hemmend einwirken.

Die im AP 2039301 (1936) niedergelegte Erfindung bezieht sich auf die Herstellung mattglänzender künstlicher Gebilde, insbesondere aus Zelluloseazetat, wobei diese Lösungen unlösliche weiße kristallinische organische Verbindungen mit einem Schmelzpunkt von über 200° enthalten, welche wenigstens eine Amidogruppe besitzen, in welcher ein Wasserstoff durch einen Naphthalinrest ersetzt ist. Derartige Verbindungen sind z. B.: symmetrischer α-Dinaphthylharnstoff, β-Tetranaphthylharnstoff, β-Dinaphthyloxamid, Succin-α-naphthalid, p-Nitrophenylphthalimid, Anthrachinon, 2,6-Dichloranthrachinon oder andere Derivate des Anthrachinons und Azenaphthenchinons.

Im AP 2040971 von H. A. Auden und H. P. Staudinger (1936) ist der Zusatz von Zitronensäureestern, Maleinsäureestern niederer Alkohole oder ähnlicher Stoffe zu Esterzellulosen beschrieben. Die Zitronensäureester wie z. B. das Triamylzitrat oder Tribenzylzitrat sollen die Dehnbarkeit der Garne erhöhen und sie dadurch für das Streckspinnverfahren geeigneter machen. Nach dem Auswaschen dieser Ester verbleibt eine matte Seide. Die Ester sollen einen Siedepunkt von über 150° C aufweisen. Ihre Menge kann bis zu 60 Proz. der gesamten Masse betragen.

Matte Fäden aus Viskose oder Kupferoxydammoniakzellulose stellt die American Bemberg Corp. (G. Hardt, AP 2040606, 1936) durch einen Zusatz von Kasein und Nitrozelluloselack zu den Spinnlösungen her. Diese Stoffe werden den Spinnmassen in einem Verhältnis von einem Teil Kasein mit zwei Teilen Nitrozelluloselack in Form einer Emulsion zugesetzt, wobei die Menge der einverleibten Emulsion etwa 15 Proz. des Zellulosegehaltes der Spinnlösung beträgt.

Nach dem Verfahren der Celanese Corp. of America (W. Whitehead, AP 2052590, 1936) werden entglänzte Fäden, Filme u. dgl. aus Zellulosederivaten in der Weise hergestellt, daß der Spinnlösung eine fein verteilte wasserlösliche Substanz, die aber in den Lösungsmitteln des Zellulosederivats unlöslich ist, zugesetzt wird. Darauf wird gesponnen und der erhaltene Faden mit einer wässerigen Lösung eines Stoffes behandelt, der mit dem im Faden eingelagerten Stoff eine wasserunlösliche Verbindung ergibt. Beispiele für derartige Substanzen, die der Spinnlösung zugesetzt werden, sind wasserfreies Natriumsulfat, Natrimbikarbonat und Natriumchlorid, die in Azeton mit 5 Proz. Wasser praktisch unlöslich sind, während Natriumthiosulfat, Natriumzitrat, Aluminiumzitrat, Kalium-Natriumtartrat, Natriumborat, basisches Aluminiumazetat, Natriumpyrophosphat und Kupfersulfat, besonders in wasserfreiem Zustande, in Azeton mit 5 Proz. Wasser nur sehr schwach löslich sind. Die Menge dieser Zusätze beträgt 0,1—10 Proz. in der Teilchengröße von 0,1—5 Mikron. Der Spinnlösung kann auch noch Diäthylenglykol, Paraffinöl, Olivenöl, Rizinusöl oder ein anderes Öl zugesetzt werden. Werden die Fäden mit den wasserlöslichen Sulfaten nur mit reinem Wasser behandelt, so entsteht Hohlseide. Besteht entgegen die Behandlungsflüssigkeit aus einer wässerigen Lösung von Bariumchlorid, die auch noch Bariumthiozyanat enthalten

kann, wird im Fadeninneren feinverteiltes Bariumsulfat gebildet.

Gemäß einem Vorschlage der Tubize Chatillon Corp. im AP 2060016 (H. L. Barthélemy, 1936) soll der Griff und die Weichheit von entglänzter Kundstseide durch einen Zusatz von hydrierten pflanzlichen oder tierischen Fetten, wie Baumwollsamenöl, Olivenöl, Rizinusöl und Talgöl und ähnlichen Glyzeriden verbessert werden. Falls gewünscht, können auch noch anorganische Mattierungsmittel oder Mineralöle mit den hydrierten Fetten der Spinnlösung einverleibt werden. Zur Erleichterung der Verteilung können Dispergierungsmittel verwendet werden.

Das Verfahren des AP 2060210 der Du Pont Rayon Corp. (W. W. Heckert, 1936) betrifft ein Verfahren zur Herstellung von beständigen, konzentrierten Dispersionen von organischen kristallinischen Stoffen, die als Mattierungsmittel für glänzende Kunstseidengarne verwendet werden sollen. Insbesondere sollen wasserunlösliche polynukleare aromatische organische Verbindungen in die Form einer wässerigen 25—30proz. Dispersion mit rund 90—100 Proz. Anteilen einer Teilchengröße unter 4 Mikron übergeführt werden. Das wesentliche Merkmal des Verfahrens besteht in einem Mahl- und Klassierprozeß, wobei das gemahlene Gut vor der Klassierung mit dem Feinschlamm, der bei einer vorhergehenden Operation angefallen ist, verdünnt wird. Bei der Mahlung werden nicht schäumende Dispergiermittel mit einem Molekulargewicht über 4000 und einer Vielzahl von hydrophilen Gruppen wie peptisiertes Kasein, Alkalimetallsalze von Formaldehydkondensationsprodukten mit Naphthalinsulfonsäuren, Stärkeazetat, Stärke, Zelluloseglykolsäure, Gelatine, Agar-Agar, Sulfitzellulose sowie Schutzstoffe wie Phenol, gelöst in Wasser mit Monopolöl mitverwendet. Dieses Dispergierverfahren kann bei folgenden organischen Entglänzungsmitteln mit Erfolg angewendet werden: 1. Organischen Äthern sowie ihren S-, Se-, Te- und NH-Analogen wie z. B. Äthylenglykol wie β-Naphthyläther, Dibenzthiazylmerkaptoäthan und N-Di-β-Naphthyldiphenylendiamin;

2. Chlorierte Ringkohlenwasserstoffe wie Oktochloronaphthalin und andere feste hoch chlorierte Naphthaline, chloriertes Diphenyl und andere;

3. organische heterozyklische Verbindungen wie Methyldinaphthoxanthen und Thianthren.

Das Mattierungsmittel für Fäden aus organischen Zellulosederivaten besteht nach dem Vorschlage im AP 2060047 der Celanese Corp. of America (1936) aus fein verteilten unlöslichen Stearaten, Oleaten, Palmitaten, Cerotaten, Elaidaten oder Carnaubaten des Zinks, Magnesiums, Aluminiums, Kalziums, Strontiums und Bariums oder deren Mischungen. Die Seifen werden in einer Menge von 0,1—10 Proz., bezogen auf das Gewicht der Zelluloseverbindung, der Spinnmasse vor dem Verspinnen zugesetzt.

Nach dem Verfahren des AP 2060786 der North American Rayon Corp. (1936) wird der Viskose vor dem Verspinnen Allopren, ein chlorierter Kautschuk der wahrscheinlichen Formel $C_{10}H_{13}Cl_{17}$ in feiner Dispersion oder auch in Form einer Lösung, z. B. gelöst in Chlorkohlenwasserstoffen, zugesetzt. Außer der Glanzverminderung erhalten die Fäden auch eine elastische Beschaffenheit und werden nichtentflammbar.

Im AP 2060787 derselben Firma (R. S. Bley, 1936) wird vorgeschlagen, wasser- und alkaliunlösliche Phenylnaphthaline den Spinnmassen aus Viskose oder Kupferoxydammoniakzellulose einzuverleiben. Die Verbindungen sollen einen Siedepunkt über 100° C und die Strukturformel $C_{10}H_7(R_1)_x$ aufweisen, wobei R_1 eine Phenylgruppe bedeutet. Auch feinverteilte Pigmente wie Titandioxyd können in einem Alkyl- oder Phenylnaphthalin dispergiert und als Organosol in der Spinnlösung emulgiert werden.

Das wesentliche Merkmal des Verfahrens des AP 2063001 derselben Erfinderin (R. Sieburg, 1936) besteht in einem Zusatz einer Petroleumfraktion mit einem Siedeintervall zwischen 125 und 150° C zu einer Viskose- oder Kupferoxydammoniakzelluloselösung. Es wurde nämlich gefunden, daß von verschiedenen Fraktionen von Petroläther, Gasolin und Kerosin gerade die bezeichnete Fraktion die stärkste Glanzverminderung ergibt. Eine geringe Menge Titandioxyd kann ebenfalls zugesetzt werden.

Das AP 2065519 der Celanese Corp. of America (C. Dreyfus und W. Whitehead, 1936) betrifft den Zusatz von in der Zellulosederivatlösung löslichen Fettsäuren wie Stearinsäure oder Ölsäure oder Glyzeriden von Fettsäuren wie Olein, Olivenöl, Stearin, Rizinusöl u. dgl., gelöst in organischen Lösungsmitteln wie Azeton, Chloroform, Äthylendichlorid u. dgl.

Entglänzte Garne, die aus organischen Estern der Zellulose, insbesondere Zelluloseazetat bestehen und fein verteilte Stärke in einer Menge von 0,5—7,5 Proz. des Zellulosederivats suspendiert enthalten, sind im AP 2066339 von C. Dreyfus (1937) geschützt. Die Stärke wird mit einem Teile der Spinnlösung in einer Kugelmühle vermahlen, diese Mischung der Spinnlösung zugegeben und mit dieser fein verteilt. Durch Nachbehandlung der fertig gesponnenen Fäden mit einer heißen Seifenlösung kann der Glanz noch stärker vermindert werden.

Im AP 2066385 der Tubize Chatillon Corp. (H. L. Barthélemy, 1937) sind künstliche Fäden beschrieben, welche fein verteilte Mineralöle und Flokken eines in Wasser unlöslichen Alkohols enthalten. Solche Alkohole sind der Zetyl-, Stearyl-, Oleyl-, Carnaubyl-, Zerylalkohol, Cholesterol, Isocholesterol, Olefin- und Diolefinalkohole, Sitosterol, Brassikasterol und ähnliche. Dadurch erhalten die Fäden auch eine größere Biegsamkeit und einen weicheren Griff. Der unlösliche Alkohol wird in der Spinnlösung entweder durch Erhitzen über den Schmelzpunkt und Mahlen in einer Kolloidmühle oder durch Auflösung in einem flüchtigen Lösungsmittel wie Azeton oder Äthyläther, durch Mischen mit Mineralölen oder anderen Ölen in Gegenwart von stabilisierend wirkenden Stoffen wie sulfonierten Ölen oder sulfonierten Alkoholen verteilt.

Den Gegenstand des AP 2069773 der E. I. Du Pont de Nemours & Co. (E. E. Reid, 1937) bilden künstliche Zellulosefilme, Fäden o. dgl., die als unlösliche fein verteilte Entglänzungsmittel Schwermetallsalze eines mehrwertigen Metalles einer organischen Säure wie z. B. das Barium-, Kalzium- oder Silbersalz der Benzoylparaaminobenzoesäure, das Barium- oder Kalziumsalz der β-Naphtholparaaminobenzoesäure, das Barium- oder Bleisalz der Phthalsäure, Phthalaminsäure und N-Phenylphthalaminsäure, das Bariumsalz der 2,3-Dibenzoylaminopropionsäure, das Bleisalz der N-α-Naphthylphthalaminsäure und N-Diphenylenphthalaminsäure, das Kalziumsalz der Benzoylparaaminobenzolsulfonsäure, das Kalziumsalz der 3,4,5-Trichlorbenzoesäure, das Bariumsalz der Paraphenylbenzoesäure und andere enthalten. Diese Stoffe weisen einen um wenigstens

0,10 verschiedenen Brechungsindex als das Fadenmaterial auf. Bei Viskose beträgt die Menge des Zusatzes 0,01 bis 1,5 Proz.

Nach einer weiteren Ausgestaltung dieses Verfahrens, die im AP 2069774 derselben Erfinderin geschützt ist (1937), enthalten die entglänzten künstlichen Gebilde aus Zellulose organische Verbindungen der allgemeinen Formel $R—\overset{R_2}{\underset{\|}{S}}—R_1$, wobei R oder R_1 irgendeine organische Gruppe darstellt, von welcher ein Kohlenstoff direkt an das S-Atom gebunden ist, und R_2 ein oder zwei Sauerstoffatome bedeuten. Die Sulfone oder Sulfoxyde enthalten wenigstens einen, vorteilhaft zwei oder mehrere karbozyklische oder heterozyklische Kerne, bei denen einige Wasserstoffatome durch —R, —OR, —SR, — SeR, —TeR, —NHR, —COR, Hydroxyalkyl oder Halogen ersetzt sind. Als besonders geeignet sind in der Patentschrift das Methyl-β-Naphthylsulfon, Di-α-Naphthylsulfon, 1,3,5-Trinaphthalinsulfonylbenzol, 1,3,5-Tribenzolsulfonylbenzol, 1,2-Dinaphthyläthylendisulfon, Triphenylmethylentrisulfon und Methyldinaphthosulfon bezeichnet.

Nach dem Verfahren des AP 2069800 derselben Firma (W. W. Heckert und M. A. Dahlen, 1937) werden Fäden oder andere Gebilde mit vermindertem Glanz aus Zellulose durch Einverleibung eines Äthers von aliphatischen oder alizyklischen mehrwertigen Alkoholen oder eines Äthers eines aliphatischen oder alizyklischen mehrwertigen Ätheralkohols, die im Molekül wenigstens drei karbozyklische oder heterozyklische Kerne enthalten oder Ätherharze, die sich von mehrwertigen Phenolen und mehrwertigen aliphatischen oder alizyklischen Alkoholen oder Ätheralkoholen herleiten, weiter die —S—, —Se—, —Te— und —NH—Analoge dieser Äther und deren Substitutionsprodukte sowie die Analogen, in welchen der Wasserstoff durch eine Alkylgruppe, Alkoxyl-, Hydroxyalkylgruppe oder einen karbozyklischen oder heterozyklischen Kern ersetzt ist, hergestellt.

In den Ausführungsbeispielen der Patentschrift ist der Äthylenglykol-Di-β-naphthyläther, der 1,-6-Dibromo-β-naphythyläther von Äthylenglykol und ein Harz, das aus Diphenylolsulfon und Dichlordiäthyläther erhalten wird, neben zahlreichen anderen bloß im Texte der Beschreibung aufgezählten Verbindungen genannt. Es können auch noch andere Entglänzungsstoffe sowie Dispergiermittel und Schutzkolloide verwendet werden.

Nach einer weiteren Ausgestaltung dieses Verfahrens werden nach dem AP 2069801 derselben Erfinderin (1937) als Mattierungsmittel organische Verbindungen, die eine oder mehrere Äthergruppen und vorteilhaft drei oder mehr karbozyklische oder heterozyklische Kerne enthalten, deren —S-, —Se- und —NH-Analogen und Substitutionsprodukte wie Halogen-, Alkyl-, Alkoxyl- und Hydroalkylverbindungen verwendet. In den Ausführungsbeispielen und Patentansprüchen werden der Dibenzylhydrochinonäther, der Di-β-Naphthyläther, das Di-β-naphthylsulfid, der Dimethyläther des Dinaphtholmethans, ein Ätherharz, das aus Diphenylpropan und 1,4-Xylylyldibromid erhalten wird, neben zahllosen anderen Verbindungen angeführt.

Polynukleare heterozyklische organische Verbindungen, in welchen das Heteroatom aus der VI. Gruppe und 2. Untergruppe des periodischen Systems (N, S, Se, Te) ausgewählt ist, werden als Entglänzungsmittel beim weiteren Verfahren derselben Firma (AP 2069802, W. W. Heckert und W. R. Peterson, 1937) angewendet. Derartige Verbindungen sind mehrkernige Derivate des Pyrans, Methyldinaphthoxanthen, Phenyldinaphthoxanthen, 9-Phenylxanthen, Naphthopyran- Benzonaphthoxanthen, Bis-Dinaphthoxanthen, Bis-Dinaphthoxantylen, Xanthen, Propyldinaphthoxanthen, Thioxanthen, Benthiophen-bis-thiophen, Dinaphtyhlazetal u. a.

Sehr ähnlich sind die Verbindungen, die im AP 2069803 derselben Firma (W. W. Heckert, 1937) geschützt sind und die aus Furan, Thiophen, Thioxan, Dioxan, deren S-, Se- und Te-Analogon sowie deren Derivaten bestehen, in welchen Wasserstoff durch Halogen-, Alkyl-, Hydroxyalkyl-, einen karbozyklischen oder heterozyklischen Kern ersetzt ist. In den Beispielen werden Isodinaphthalinoxyd, Thianthren, 2,4-Diphenylthiophen, Tetraphenylthiophen angeführt, die mit Natriumkaseinat zum Zwecke der feinen Verteilung in einer Kolloidmühle naß gemahlen werden.

Nach einem weiteren Vorschlage derselben Anmelderin im AP 2069804 (1937) dienen als Glanzverminderungsmittel fein verteilte organische Verbindungen, die zwei oder mehrere Kerne enthalten und die Säureamide der Karboxyl-, Aryl- und Alkylsulfon- und Sulfinsäuren sowie deren Derivate darstellen. Der Stickstoff der Amidogruppe ist vollständig substituiert. In den Beispielen und Ansprüchen sind das Diphenylbenzamid, das symmetrische Dibenzoyldi-β-naphthyläthylendiamin und das Benzoyldi-β-naphthyl angeführt. Die Herstellung der Dispersionen erfolgt so wie bei den vorhergehenden Verfahren durch Naßmahlen in der Kolloidmühle bei Gegenwart von Natriumkaseinat.

Im AP 2069805 derselben Firma (1937) sind entglänzte Zellulosegebilde geschützt, die als Mattierungsmittel ein weißes, polynukleares tertiäres Amin enthalten, dessen Brechungsindex vom umgebenden Medium um mindestens 0,1 verschieden ist. Nach den Angaben der Patentschrift hat sich das Triphenylamin, Methenyldiphenyldiamin, Phenyldi-β-naphthylamin, Äthyldi-α-naphthylamin, Benzyldi-α-naphthylamin, Tetraphenylphenylendiimin, Tetraphenyläthylendiamin, Dibenzyl-α-naphthylamin und Dibenzylanilin als besonders geeignet erwiesen.

Heterozyklische Stickstoffverbindungen, die wenigstens vier oder mehr zyklische Kerne enthalten, bilden das Entglänzungsmittel des AP 2069806 derselben Firma (1937). In Frage kommen z. B. das Phenylkarbazoldichinolyl, Äthylen- und Phenylendikarbazol, Diphthalyläthylendiamid, N-naphthylphthalimid, Phenylendikarbazol und andere in Mengen von 0,1—20 Proz., eventuell neben anderen Mattierungsmitteln anorganischer oder organischer Natur.

Von sehr ähnlicher Konstitution sind die im AP 2069807 derselben Erfinder (1937) geschützten Mattierungsmittel. Diese bestehen aus fein verteilten weißen, gemischt heterozyklischen Verbindungen, die einen oder mehrere zyklische Stickstoffatome oder einen oder mehrere zyklische Ringe mit O, S, Se oder Te enthalten und deren Brechungsindex um mehr als 0,1 vom umgebenden Medium verschieden ist. Von den zahlreichen in der Patentschrift angeführten Verbindungen seien nur auszugsweise das 2-Phenylbenzothiazol, Diphenylaminsulfon, 2,2′- bis -Benzothiazolyl, Phenylbenzothiazol, Thiodiphenylamin, Thiodinaphthylamin, 1-Amino-3-methylbenzothiazol, 2-Imino-4-thiazolidon, Thiophenopyridin und 3-Furfurylcarbazol genannt.

Pigmentfreie Garne aus organischen Zelluloseestern, die eine Petroleumfraktion mit dem Siedeintervall von 150—230° als mattierend wirkende Substanz enthalten, sind im AP 2070031 der Eastman Kodak Co. (H. G. Stone und H. R. Childs, 1937) beschrieben. Die Spinntemperatur liegt zwischen 90° C und dem niedrigsten Siedepunkt der Petroleumfraktion. Die Menge des Petroleumzusatzes beträgt 2—6 Proz. des Gewichtes der Spinnlösung. Je schneller die Verdampfung erfolgt, desto größer ist die Mattierungswirkung.

Nach dem Verfahren der E. I. Du Pont Nemours & Co. (AP 2077699, E. Kleane, 1937) können matte Kunstseidenprodukte durch einen Zusatz von vollkommen halogenierten ringförmigen Kohlenwasserstoffen wie z. B. Hexachlor- oder Hexabrombenzol, halogeniertes Naphthalin oder halogeniertes Anthrazen zu den Spinnlösungen erhalten werden. Die Mattierungsmittel werden nach dem Naßmahlen mit Dispergierungsmitteln wie Natriumkaseinat oder Türkischrotöl als wässerige Suspension den Spinnmassen einverleibt. Nach einem weiteren Vorschlage derselben Erfinderin im AP 2077700 (1937) dient Dekachlordiphenyl im Zustande gleichförmiger Verteilung und in einer Menge von 1,25—5 Proz. als Mattierungsmittel.

Matte Fäden aus Zellulosederivaten, denen vor dem Verspinnen eine Lösung oder Emulsion eines Wachses wie Paraffinwachs, Karnaubawachs oder Spermazettiwachs zugesetzt wurde, sind im AP 2085013 der Cellulose Corp. of America (C. Dreyfus und W. Whitehead, 1937) geschützt. Die Temperatur des Vermischens des Wachses mit der Spinnlösung oder die Spinntemperatur soll so hoch sein, daß der Schmelzpunkt des Wachses überschritten wird. Die Menge des Waches beträgt 2,5—10 Proz. des Gewichtes des Zellulosederivates.

Halogenierte Öle, Fette, Wachse oder Harze sind die Mattierungsmittel für Viskose- oder Kupferammoniakzelluloselösungen nach den AP 2081847, 2081848 und 2081849 der North American Rayon Corp. (Th. H. Byron und R. S. Bley, 1937). Derartige Stoffe sind halogeniertes Oliven-, Baumwollsamen-, chinesisches Holz-, Lein-, Rizinus-, Hanf-, Mohn-, Sojabohnen-, Kürbis-, Knochen-, Pflanzen-, Mineral-, Asphalt-, Maschinen-, Terpentin-, Fichten-, Schweine- und Wollfettöl, Rindstalg, Karnauba-, Kandellila-, Bienenwachs, Walrat, Ozokerit, Paraffin, Zeresin, Vaselin- Montanwachs, natürliche und künstliche Harze u. dgl.

Den Gegenstand des AP 2083694 von H. Dreyfus (1937) bildet das Mattieren von Fäden aus Zelluloseazetat, wobei der Spinnmasse fein verteiltes Lignin zugesetzt wird. Das Lignin wird am vorteilhaftesten in Form einer Azetonlösung angewendet.

Nach dem Verfahren des AP 2088675 Celanese Corp. of America (W. Whitehead, 1937) werden den Spinnlösungen von Zellulosederivaten fein verteilte Agar-Agar-Teilchen zugesetzt und die erhaltenen Fäden mit heißen Seifenlösungen nachbehandelt. Die Menge des Zusatzes beträgt etwa 0,5—5Proz. des Gewichtes des Zellulosederivates, die Teilchengröße weniger als 3 Mikrons. Das Agar-Agar wird mit einer 6—10proz. Lösung von Zelluloseazetat in 95/5 Azeton—Wasser als Lösungsmittel gemahlen und diese Mischung der Spinnmasse einverleibt.

Im AP 2089606 der E. I. Du Pont de Nemours & Co. (W. W. Heckert, 1937) ist ein Verfahren zur Herstellung einer Emulsion von weißen, festen, niedrig schmelzenden, wasserunlöslichen, polynuklearen, organischen Pigmenten geschützt, welche zur Entglänzung von Kunstseide dienen soll. Diese Stoffe mit einem Schmelzpunkt unter 100° C können auf folgende Weise ohne Mahlen in die Form einer konzentrierten Emulsion übergeführt werden. Die Verbindungen werden geschmolzen und in einem wässerigen Medium bei Gegenwart von Dispergierungsmitteln der Klasse Türkischrotöl, verseifter Schellack und peptisiertes Kasein emulgiert, dann wird die Emulsion bis zur Erstarrung der dispergierten Phase abkühlen gelassen, ein Elektrolyt wie Phosphor-, Schwefel-, Salz- oder Essigsäure zur Ausflockung der Emulsion zugegeben und der Stoff durch Entfernung des Elektrolyten durch Filtrieren und Waschen wieder in eine Emulsion übergeführt.

Zähe und biegsame Fäden aus organischen Derivaten der Zellulose, die auch schon bei 40° C im Farb- oder Seifenbad entglänzt werden können, werden nach dem Vorschlage des AP 2090924 der Celanese Corp. of America (W. Whitehead, 1937) durch einen Zusatz von 1—30 Proz., vorzugsweise 26 Proz., von Türkischrotöl, berechnet auf das Gewicht des organischen Zellulosederivats, erhalten.

Nach dem AP 2096146 derselben Erfinderin (F. H. Swezey, 1937) können der Spinnmasse von Zelluloseestern wasserlösliche Säurefarbstoffe gemeinsam mit Entglänzungsmitteln wie anorganischen Pigmenten zugesetzt werden und dadurch matte und gefärbte Fäden erhalten werden.

Den Gegenstand des AP 2099441 der E. I. Du Pont de Nemours & Co. (W. W. Heckert, 1937) bilden Mattierungsmittel auf Grundlage von Ketonen oder Ketonharzen mit zwei oder mehreren zyklischen Kernen und hohem Brechungsindex. Von den zahlreichen in der Patentschrift angeführten Verbindungen seien bloß die wichtigsten, und zwar das Dinaphthylketon, Naphthophenon, Benzylidenazetonaphthon, Furfuralazetonaphthon, Benzophenon-Formaldehydharz, Xanthon und Dibiphenylketon angeführt. Die Menge der zugesetzten Pigmente kann zwischen 0,1—20 Proz. schwanken. Für Viskose genügen 0,01—1,5 Proz. Neben diesen Verbindungen können auch noch andere Mattierungsmittel vorhanden sein. Der Zusatz erfolgt in Form einer Suspension oder Emulsion in irgendeinem Stadium der Herstellung der Spinnlösung. Nach einem weiteren Vorschlage derselben Erfinderin im AP 2099455 (D. E. Strain) sind auch die unlöslichen festen und schwer hydrolysierbaren Ester von organischen Hydroxyverbindungen mit einer anorganischen oder organischen Säure, die 4 oder mehr karbozyklische oder heterozyklische Kerne enthalten, als Mattierungsmittel brauchbar. Von den zahllosen angeführten Verbindungen werden in der Patentschrift die folgenden als besonders geeignet bezeichnet: Dinaphthylmethan—Dibenzol—Sulfonat, Di-β-Naphthylsukzinat, Dinaphthylmethandiazetat, Dinaphthylmethandibenzoat, Di-β-Naphthylbutyrat und Di-β-Naphthylkarbonat.

Im AP 2101886 der Celanese Corp. of America (W. Whitehead, 1937) ist der Zusatz von Ölen als Schmier- und Beschwerungsmittel wie von Mineralöl, Petroleum, Olivenöl unverseifbaren Ölen und/oder Seifen oder seifenartigen Körpern, gegebenenfalls neben flüchtigen Nichtlösern, zu Spinnlösungen von organischen Zellulosederivaten beschrieben. Auch Tetrahydronaphthalin und /oder Sulfonierungsprodukte wie Benzolstearosulfonsäure,

sulfoniertes Olivenöl oder Rizinusöl sowie sulfoniertes Mineralöle können anwesend sein.

3. Entglänzen durch Zusatz anorganischer und organischer Stoffe zur Spinnlosung.

Das Absitzen von Titandioxyd in der Viskose soll nach dem Verfahren der Feldmühle A. G. vorm. Loeb, Schoenfeld & Co. (DRP 622764, Sch.P. 183662, 1935) dadurch verhindert werden können, daß zunächst unter Verwendung von Kohlenwasserstoffen, welche in einer Phenolverbindung gelösten Faktis und eine Terpenverbindung enthalten, eine Titandioxyd-Öl-Emulsion hergestellt und diese ihrerseits in der Viskose zerteilt wird. Der gelöste Faktis wirkt hier als Emulgator, während das Terpentin die Umsetzung des Kresols mit dem Natrium der Viskose verzögert bzw. als Hilfsmittel bei der Emulgierung der Paste mit Viskose wirkt.

Sehr ähnlich ist das der gleichen Firma in OeP 143303 (SchwP 170409, FP 774682, EP 426751, AP 2048833, 1935) geschützte Verfahren zur Herstellung matter künstlicher Gebilde aus Viskose, wobei der Viskose eine Pigmentdispersion, insbesondere von Titandioxyd, zugesetzt wird, die dadurch erhalten wird, daß man das Pigment in flüchtigen Kohlenwasserstoffen unter Zusatz von sulfonierten Mineralölen als Emulgator zu einer pigmentreichen glatten kolloiden Dispersion dispergiert. Als flüssiger Kohlenwasserstoff findet Paraffin, Petroleum, Benzin, Benzol, Tetralin, Pinen oder Dekalin Verwendung. Der Zusatz von sulfonierten Mineralölen ermöglicht erst die Herstellung einer homogenen Dispersion der als Mattierungsmittel verwendeten Mischung von Mineralöl und Titandioxyd, die sich sonst nur äußerst schwer vermischen und zu fließenden Pasten verarbeiten läßt.

Das Verfahren des EP 450285 der British Celanese Ltd. (1936) betrifft die Herstellung einer Farbmischung zum Mattieren von Fäden aus organischen Derivaten der Zellulose. Ein plastisches Zellulosederivat, insbesondere Zelluloseazetat wird mit einem Pigment wie Ruß oder Titandioxyd, einem Öl wie Rizinusöl und Weichmachungsmitteln verarbeitet, bis die letzteren verflüchtigt sind. Die schließlich erhaltene feste Masse wird zerkleinert und einer Spinnlösung von Zelluloseazetat zugesetzt.

Setzt man der Spinnlösung eines Zellulosederivats kolloidale Kieselsäure in einer Menge von 12 bis 20 Proz., auf das Zellulosederivat bezogen, zu, so kann nach den Feststellungen derselben Firma (EP 474 879, 1937) das Zellulosederivat mit Farbstoffen gefärbt werden, für welche es in Abwesenheit der Kieselsäure keine Affinität besitzt, z. B. mit Baumwollfarbstoffen.

Um beim Mattieren Verstopfungen der Spinndüse zu vermeiden, werden nach dem Verfahren des AP 1979248 der American Enka (J. D. W. Hubbeling, 1934) Spinnlösungen verarbeitet, die ein Öl sowie eine Dispersion eines Pigmentes in einem anderen Öl wie Monopolöl enthalten. Das nicht mischbare unverseifbare Öl wie Fichtenöl wird in der Viskose dispergiert und dann erst eine Dispersion des Pigmentes, insbesondere von Zinndioxyd in verdünnter Alkalilauge, zugesetzt und vermischt.

Beim Verfahren des AP 1983450 der Viskose Co. (F. H. Griffin, 1934) werden Spinnlösungen verwendet, denen als Entglänzungsmittel 0,1—5,0 Proz. Titandioxyd und 0,5—15 Proz. chloriertes Diphenyl (im Handel als Aroclor bezeichnet) zugesetzt wurde. Die Mattierungswirkungen beider Mittel sollen sich gegenseitig verstärken.

Das wesentliche Merkmal des AP 2009110 der Du Pont Rayon Co. (W. L. Heyden, 1935) besteht darin, den Spinnlösungen zweierlei mattierend wirkende Stoffe, und zwar durchsichtige, flüssige, nicht flüchtige Körper mit einem vom Fadenmaterial verschiedenen Brechungsindex sowie undurchsichtige Stoffe einzuverleiben. Derartige Körper sind Paraffinöl, Leinöl, weißes Rosenöl, Rizinusöl, Baumwollsamenöl, Kokosnußöl und Klauenfett sowie Ruß, Titandioxyd, Zinkoxyd, Lithopon, Bariumsulfat und Zinksulfid. Die Mengen bezogen auf die Viskoselösung betragen für die Pigmente 0,0005—0,50 Proz. und für die Flüssigkeiten 0,05—2,00 Proz. Vorteilhaft wird die Suspension des Pigmentes getrennt von jener des des anderen Mattierungsmittels hergestellt und der Viskose einverleibt.

Nach dem Verfahren des AP 2014343 der American Enka Corp. (Th. Koch und I. G. Weeldenburg, 1935) wird den Spinnmassen aus Kupferoxydammoniakzellulose oder Viskose gebranntes Zinndioxyd und eine flüchtige organische Flüssigkeit aus der Gruppe der hydroxyaromatischen zyklischen Oxyverbindungen wie Zyklohexanol oder Fenchylalkohol, Terpentinhydrat und Fichtenöl zugesetzt. Das Zinndioxyd ist durch das Verbrennen von Zinn hergestellt worden und braucht in den meisten Fällen wegen seiner Feinheit nicht mehr gemahlen zu werden.

Die Celanese Corp. of America hat gefunden (AP 2048048, C. Dreyfus und G. Schneider, 1936), daß Pigmente durch Quetschen, Reiben oder Kneten zwischen Walzen u. dgl., wenn sie in einer plastischen Masse wie einem Zellulosederivat dispergiert sind, in kurzer Zeit besonders fein verteilt werden können. Die plastische Masse wird bis zum trockenen Zustand verarbeitet. Die erhaltene Masse wird zerkleinert und Stücke davon in der Spinnlösung desselben Zellulosederivats fein verteilt. Die Teilchengröße der Pigmente wird bis unter 0,5 Mikron herabgesetzt. Im Beispiel ist als Pigment Kohlenruß genannt.

Nach dem Verfahren der North American Rayon Corp. (AP 2083041, J. J. Stöckly und R. Bartunek, 1937) wird der Viskoselösung vor dem Verspinnen eine Mischung von 1,5 Teilen Zirkondioxyd, 6 Teilen Paraffinöl und 3 Teilen Fichtenöl in solchen Mengen zugesetzt, daß die schließlich erhaltene Spinnlösung ungefähr 1,5 Proz. Zirkondioxyd, bezogen auf das Zellulosegewicht, enthält. An Stelle von Zirkondioxyd kann auch Germaniumoxyd oder Lithopon verwendet werden.

II. Entglänzung durch Bildung von Hohlräumen im Fadeninnern (Luftseide, Hohlseide), Gasmattierung.

Die Firma I. G. Farbenindustrie A. G. hat gefunden (DRP 646130, 1937), daß man in sehr einfacher Weise hohle Kunstseidefäden aus Azidylzellulosen nach dem Trockenspinnverfahren herstellen kann, wenn man die Azidylzellulose in einem Gemisch aus einem oder mehreren Lösern und einem oder mehreren Nichtlösern, welche höher sieden als die Löser, löst, dann die Lösungen auf ihrem Wege bis zum Austritt aus der Düse zusätzlich möglichst hoch erhitzt und die Koagulation der aus der Düse austretenden Fäden in einer Gasatmosphäre ausführt, die eine Temperatur unterhalb des Siedepunktes der Nichtlöser aufweist. Beispielsweise wird eine azetonlösliche Azetylzellulose etwa 20—24proz. je nach der spezifischen Viskosität in einem Gemisch von 75 bis 80 Teilen Azeton und 25—20 Teilen Toluol gelöst. Auf

dem Wege zur Spinndüse wird auf 50—85° C erhitzt und in einem Luftraum von 20—70° C gesponnen. An Stelle von Azeton kann auch Methylenchlorid, Chloräthyl u. dgl., an Stelle von Toluol Benzol, Xylol, hydroaromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe, Äther sowie Mischungen solcher Nichtlöser verwendet werden. Ein Zusatz von geringen Mengen Alkohol in Verbindung mit einem anderen Fäller erlaubt eine erhebliche Herabsetzung der Temperatur der Spinnatmosphäre.

Nach dem Verfahren der Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken A. G. (SchwP 174725, 1935) werden röhrenförmige Kunststoffgebilde mit hohem Titer, z. B. 500—50000 Deniers, dadurch hergestellt, daß eine teig- bis pastenförmige Kunststoffmasse, z. B. von Zelluloseazetat in Azeton auf hohen Druck gebracht (etwa 250 Atm.), alsdann auf etwa 70° erwärmt, in erwärmtem Zustande durch eine Ringdüse gepreßt, ein Gas in den sich bildenden Hohlraum eingeführt und das röhrenförmige Gebilde verfestigt wird. Das Verfahren eignet sich zur Her-Herstellung von künstlichen Trinkhalmen.

Zur Herstellung eines hohlen Viskoseseidenfadens, dessen Einzelfädchen praktisch alle einen ununterbrochenen durchgehenden Röhrenkanal aufweisen können, wird nach dem Verfahren des SchwP 181778 (FP 787585, EP 421157, 1936) das hohlfädige Spinngut bei normaler Spinngeschwindigkeit das Koagulationsbad auf eine Strecke von weniger als 25 cm und die freie Luft auf eine Strecke von mehr als 1,5 m mit solcher Maßgabe durchlaufen gelassen, daß das Innere der Fädchen wenigstens bis zum Austritte des Spinngutes aus dem Bade flüssig bleibt. Dadurch können sich die eingeschlossenen Gasblasen zur Bildung des ununterbrochenen Röhrenkanals zusammenschließen. Die aus dem Bad kommenden Fäden können auch vor dem Aufwickeln gestreckt werden.

Nach einem weiteren Vorschlage derselben Erfinderin im SchwP 191205 (FP 787586, EP 426905, 1935) kann Viskoseseide mit durchgehenden hohlen Einzelfädchen, die einen Titer von höchstens 2 Deniers haben, erzeugt werden. Es werden die im vorstehend beschriebenen SchwP 181778 angeführten Mittel angewendet, jedoch Schwefelsäure-Natriumsulfat-Zinksulfat-Spinnbäder von solcher Gesamt- und Teilkonzentration gebraucht, die wenigstens annähernd der Formel $a\left(1-\frac{t}{7}\right)$ entsprechen, worin t = Einzelfädchentiter, a = 443,5 bis 665 für den gesamten Elektrolyten, = 195—210 für die Schwefelsäure, = 245—450 für das Natriumsulfat und = 3,5 bis 5 für das Zinksulfat in Gramm pro Liter der Lösung bedeuten. Zum Zwecke der Herstellung von Viskosekunstseide mit weichem Griff wird ein Spinnbad mit der oberen, zwecks Herstellung von Viskoseseide mit wollartiger Rauheit die untere Grenze der angegebenen Formel verwendet.

Nach dem Verfahren des FP 767670 der Courtaulds Ltd. (1934) wird das röhrenförmige künstliche Gebilde aus regenerierter Zellulose nach dem Verlassen des Spinnbades nur in einer mehr oder weniger geraden Linie, die schwach nach aufwärts gerichtet ist, bewegt. Während dieser Bewegung wird das Rohr aufgeblasen und mit dem üblichen Wasch- und Nachbehandlungsflüssigkeiten durch Besprühen behandelt.

Das wesentliche Merkmal des Verfahrens zur Herstellung von seelenlosen Röhren nach dem AP 1997349 der Visking Corp. (W. Schwalbe und O. Schnecko, 1935) besteht darin, daß die Spinnlösung in Form eines Rohres in das Koagulier- und Regenerierbad ausgedrückt und in aufgeblasenem Zustande durch dieses und die folgenden Bäder geführt wird. Die in der Röhre sich sammelnden entwickelten Gase können am rückwärtigen Ende durch die Spinnvorrichtung entweichen, wobei das Aufspalten der Röhren verhindert wird.

Im AP 2042944 der Du Pont Rayon Corp. (E. Kline, 1936) ist der Zusatz von organischen Verbindungen mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen, wie hochmolekularen Alkoholen wie jenen der Terpengruppe, Phenole u. dgl., z. B. Stearylalkohol, Fenchylalkohol, α-Terpineol, Phenol, Resorcin, β-Naphthol flüssige Terpineole, Fichtenöl, weiter von Amylendichlorid, Tetrachloräthan, die höheren Alkohole der aliphatischen Reihe mit mehr als 5 Kohlenstoffatomen und anderen geschützt. Diese Stoffe werden bei der üblichen Nachbehandlung aus der Fadenmasse wieder herausgelöst und verleihen dann den Fäden durch die entstehenden Hohlräume einen matten Glanz.

Gemäß dem Vorschlag der Celanese Corp. of America im AP 2045370 (R. P. Roberts und L. W. Gregory, 1936) werden Spinnlösungen verwendet, die außer den flüchtigen Lösungsmitteln für das Zellulosederivat noch Nichtlösungs- oder Fällungsmittel für dieselben enthalten. Auf die die Spinndüsen verlassenden Fäden werden sodann Ströme der Dämpfe von Lösungs- oder Quellungsmitteln einwirken gelassen. Als flüchtige Lösungsmittel dienen Azeton sowie Mischungen von Äthylen- und Methylenchlorid mit Äthyl- und Methylalkohol. Die zugesetzten Nichtlösungsmittel sollen bei der Spinntemperatur einen niedrigeren Dampfdruck als der flüchtige Löser haben. Derartige Stoffe sind: flüssige hydroaromatische Stoffe wie z. B. Xylol oder Toluol, Kerosin, Ligroin oder andere Petroleumfraktionen, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Tetrachlorkohlenstoff und Alkohole. Die in der Nähe der Spinndüsen auf die Fäden, z. B. durch einen durchlochten Ring einwirkenden Ströme des gasförmigen Lösungs- oder Quellmittels bestehen insbesondere aus Azeton, weiter aus Methyl-Äthylketon, Dimethylglykol Äthylenchlorid, Essigsäure, Ameisensäure, Äthyl-, Methylformiat, Methylazetat, Azetaldehyd und Formaldehyd. Jene Anteile des Nichtlösers, die aus der Fadenmasse nicht verdampft sind, können durch eine nachträgliche Erhitzung oder Nachbehandlung mit lösenden Flüssigkeiten aus dem Faden entfernt werden.

Im AP 2053310 der Du Pont Rayon Corp. (H. Altwegg und A. Eichler, 1936) ist ein Verfahren zur Herstellung von matten hohlen Fäden aus Azetylzellulose geschützt, nach welchem eine Spinnlösung mit 25 Proz. Azetylzellulose und 3 Proz. Kalziumchlorid versponnen wird. Vorerst erhält man einen Faden mit normalem Glanz, aus welchem aber durch Waschen des Fadens das Chlorkalzium herausgelöst und dadurch der Glanz vermindert wird. An Stelle des Kalziumchlorids können Magnesium- und Lithiumsalze oder andere wasserlösliche Erdalkaliverbindungen sowie organische Stoffe wie z. B. Glyzerin, Stearinsäure u. dgl. verwendet werden. Die Menge der einzuverleibenden Zusätze beträgt 6 bis 12 Proz. des Gewichtes des Zellulosederivats.

Nach einem Vorschlage der Celanese Corp. of America im AP 2059425 (W. Whitehead, 1936) wird den Lösungen von Zellulosederivaten vor dem Verspinnen fein verteilter Zucker oder eine metallische Verbindung von Zucker (Glukosate, Fruktosate oder

Saccharate von Barium, Kalzium oder Strontium) einverleibt, wodurch die erhaltenen Fäden entglänzt werden. Der Zucker kann nach dem Verspinnen aus den Fäden durch wässerige Lösungen wieder herausgelöst werden, wodurch zahlreiche kleine Hohlräume entstehen, welche die Mattierung bewirken.

III. Mattierung durch Veränderung des Reifegrades, Verwendung besonders zusammengesetzter Fällbäder oder anderer Maßnahmen während des Spinnvorganges, jedoch meist unter Verwendung einer normal zusammengesetzten Spinnmasse.

Das Verfahren der deutschen Patentschrift 624210 der Rhodiaseta bezieht sich auf die Herstellung von künstlichen Fäden u. dgl. aus Zelluloseazetaten, die fähig sind, einen beträchtlichen Teil ihres Glanzes zu verlieren, wenn sie mit heißem Wasser oder mit Seifenlösungen bei Siedetemperatur oder mit Dampf behandelt werden. Dazu werden Lösungen versponnen, die mehrere Azetate, die unter sich verschieden sind, so z. B. einen verschiedenen Azetatgehalt und gegebenenfalls eine verschiedene Viskosität aufweisen. Beispielsweise werden Fäden aus 50 bis 95 Proz. Gewichtsteilen eines Azetats mit einem Gehalt an Essigsäure von 54 bis 56 Proz. und 5 bis 50 Proz. Gewichtsteilen eines Azetats von 43 bis 53 Proz. Essigsäuregehalt gebildet. Man kann aber auch in die Lösung eines primären Zelluloseazetats eine oder mehrere Azetate von anderen Eigenschaften, z. B. teilweise hydrolysierte Azetate einführen und sodann die erhaltene Mischung in üblicher Weise hydrolysieren.

Nach dem Verfahren des EP 448570 der British Celanese Corp. erfolgt die Mattierung von Azetatseide in der Weise, daß unmittelbar nach dem Austritt der Fäden aus den Spinndüsen auf die Fäden ein feuchter Dampfstrom gerichtet wird.

Im AP 1996102 von H. Dreyfus (1935) ist ein Verfahren zum Trockenspinnen von Lösungen von Zellulosederivaten beschrieben, die in Mischungen eines flüchtigen und eines höher siedenden Lösungsmittels gelöst sind. In der Spinnlösung kann auch ein Nichtlösungsmittel enthalten sein. Die Lösungen werden in eine verdampfende Atmosphäre von Nichtlösungsmitteln für das Zellulosederivat hineingesponnen, wobei die Fäden eventuell auch gestreckt werden können. In der Spinnkammer können neben Luft und Azeton Wasser, Benzol, Xylol, Methyl-, Äthyl- oder Propylalkohol sowie deren Mischungen vorhanden sein. Als höher siedendes Lösungsmittel für das Zellulosederivat kann Diäthylphthalat, Äthyllaktat, Milchsäure, Dioxan und Diäthyltartrat in einer Menge von etwa 30 Proz. des Zellulosederivats verwendet werden, die unter Umständen nach dem Spinnen aus den Fäden durch Waschen wieder entfernt werden können.

Das AP 2022961 der American Bemberg Corp. (E. Hoelkeskamp, 1935) betrifft die Herstellung matter Fäden aus Kupferseide, wobei die Fäden vor der Fixierung mit einer Metallsalzlösung, wie z. B. Bariumchloridlösung getränkt werden, worauf erst während des Absäuerns mit Schwefelsäure durch Fällung von Bariumsulfat die Bildung des mattierend wirkenden Niederschlags von Bariumsulfat erfolgt.

Nach dem Verfahren der Celanese Corp. of America im AP 2034008 (1936) werden auf die Fäden, während die Fadensubstanz noch im klebrigen Zustande ist, Metallpulver oder Teilchen von anderen Substanzen wie kurze Fäden oder Fasern aufgeblasen, wodurch ornamentale oder andere Effekte entstehen. Dazu kann ein Bronzepulver, Silberpulver oder gefärbte phosphoreszierende Substanzen wie Bariumsulfid, Zinksulfid oder Kalziumsulfid verwendet werden. Auch entglänzend wirkende Stoffe wie Bariumsulfat, Titandioxyd und organische Substanzen wie verschiedene Kondensationsprodukte können auf die Fäden aufgeklebt werden. Das Aufbringen erfolgt in der Spinnkammer durch Aufschleudern mit Hilfe eines Gasstromes unmittelbar nach Austritt der Fäden aus der Düse. Der Gasstrom kann auch Lösungsmitteldämpfe für das Zellulosederivat enthalten.

Nach dem Verfahren des AP 2057711 von H. Dreyfus (1936) werden künstliche Fäden, Filme u. dgl. aus Viskose durch deren Koagulation in Form des Zellulosexanthats in einem Bade eines Schwermetallsalzes hergestellt, worauf die Überführung des Xanthats in regenerierte Zellulose durch eine Behandlung in starken Säurebädern, z. B. in 45—85proz. Schwefelsäure, 20—40proz. Salzsäure oder 60proz. Phosphorsäure erfolgt. Auch organische Mineralsäuren, wie Sulfonsäuren, können verwendet werden. Den Säurebädern können Glyzerin, Glukose oder andere Zucker, Alkohole oder sulfurierte Öle zugesetzt werden. Nach der Koagulation können die Fäden auch gestreckt werden. Die Schwermetallsalze verursachen im Koagulationsbad in den Fäden eine Fällung von weißen, gefärbten, unlöslichen Niederschlägen. So entsteht bei der Verwendung eines Koagulationsbades von Bariumchlorid bei der anschließenden Behandlung in einem starken Schwefelsäurebad eine Fällung von Bariumsulfat.

Die Erfindung, die im AP 2088558 der American Bemberg Corp. (H. Hofmann, 1937) niedergelegt ist, besteht in der Feststellung, daß gewisse Elektrolyte bei der Koagulation von Kupferoxydammoniakzelluloselösungen die Bildung einer dünnen, mürben Oberflächenhaut auf den Fäden in statu nascendi bewirken, die dann beim Strecken zerbricht und so eine Mattierung verursacht. Diese Elektrolyte können entweder der Spinnlösung oder dem Waschwasser zugegeben werden. Beispielsweise enthält dieses Ammoniumsalze oder Säuren. Enthält das Waschwasser Ammoniumsalze, so bilden diese an der Fadenoberfläche ein wasserlösliches Kupfertetraminsalz. Säuren werden im Waschwasser in stöchiometrischen Mengen in bezug auf das freie Ammoniak verwendet, so daß ein neutrales Ammoniaksalz der Säure entsteht. Beispielsweise werden 0,9—1,6 g Ammonsulfat zu einem Liter Waschwasser zugegeben. Mit einigen Abänderungen kann das Verfahren auch für alle anderen Zelluloselösungen angewendet werden. So können Viskosefäden, die in einem nur schwach fällend wirkenden Bade unter schwachem Strecken in der üblichen Weise erhalten wurden, in einem zweiten Bade mit Kupferoxydammoniaklösung zur Aufweichung der Oberfläche behandelt werden, worauf in einem dritten Bade eine Oberflächenschicht gebildet wird, die schließlich durch Strecken zerbrochen wird.

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig.
Für die Anzeigen verantwortlich: Rudolf Jänig, Dresden-Bl.
Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. Buchdruckerei Albert Hille, Dresden-N. — DA 1233 III.Vj. — Pl. 4.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Dozent Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

Oktober 1938

1. Vorsitzender: Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Stellv. Vorsitzende: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31
Prof. Dr. H. Siedentopf, Jena, Kaiser-Wilhelm-Straße 7

Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32

Schriftführer: Dozent Dr. H. Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Mitglied der Kolloid-Gesellschaft kann jede für Kolloidwissenschaft interessierte Person oder Firma werden, gegen deren Wahl nach zweimonatiger Veröffentlichung in der Kolloid-Zeitschrift kein Einspruch erhoben wird.

Um Mitglied zu werden teilt man dem Schriftführer der Kolloid-Gesellschaft, Herrn Doz. Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstr. 2, diese Absicht unter Nennung zweier befürwortender Mitglieder der Gesellschaft mit. Sind solche Mitglieder nicht bekannt, so setze man sich unter näherer Personenangabe ebenfalls mit dem Schriftführer in Verbindung, der weiteres veranlassen wird.

Die Mitgliedsbeiträge betragen für physische Personen 3 RM (für immatrikulierte Studenten und akademische Assistenten 1,50 RM), für juristische Personen (Firmen und Institute) 10 RM.

Zweck der Kolloid-Gesellschaft ist die Pflege der reinen und angewandten Kolloidwissenschaft und ihrer Nachbargebiete, sowie die Pflege und Förderung der persönlichen Beziehungen zwischen ihren Vertretern.

Neu-Aufnahmen

Gemäß § 3 der Satzungen erfolgt die Aufnahme neuer Mitglieder auf Antrag und Befürwortung zweier Mitglieder der Gesellschaft. Erfolgt innerhalb zweier Monate nach der Veröffentlichung kein Einspruch, so gilt die Aufnahme als vollzogen.

Demnach gelten die in der August-Nummer der „Kolloid-Zeitschrift" vorgeschlagenen Personen als aufgenommen.

Neu-Anmeldungen

Durch R. E. Liesegang und Wo. Ostwald:

v. Romberg, Baron Gisbert, Schloß Buldern bei Münster.

Hesse, cand. med. E., Schloß Buldern bei Münster.

Durch A. v. Buzágh und H. Erbring:

Knepo, D. I., Budapest, Szerbstr. 5.

Durch Wo. Ostwald und H. Erbring.

Aschoff, Geh. Rat Prof. Dr. L., Freiburg i. Br., Jacobistr. 29.

Butenandt, Prof. Dr. A., Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Biochemie, Berlin-Dahlem, Thiel-Allee 69—73.

Frey-Wyssling, Prof. Dr., Zürich/Schweiz, Universitätsstr. 2.

Knöll, Dr. med. H., Jena, Bakteriologisches Laboratorium der Fa. Schott & Gen.

Lampert, Prof. Dr. med. H., Bad Homburg v. d. Höhe-Gonzenheim, Ellerhöhe.

Löbering, Dr. phil., Innsbruck, Chemisches Institut der Universität.

Schlechter, Dr. Hans, Berlin-Steglitz, Arndtstr. 28.

Schmid, Dozent Dr., Stuttgart, Fichtestr. 5.

Schmidt, Prof. Dr., Gießen, Botanisches Institut der Universität.

Schultze, Dr. Hermann, Marburg/Lahn, Georg-Voigt-Str. 23.

Seelich, Dr. phil., Kiel, Institut für physikochemische Medizin der Universität.

Fortsetzung umstehend.

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung

Tagesnachrichten

Berlin. Dr. phil. habil. F. Kröhnke wurde zum Dozent für Chemie in der Math.-Naturwissenschaftl. Fakultät der Universität Berlin ernannt.

Prof. Dr. Adolf Butenandt, Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Biochemie in Berlin-Dahlem, wurde die Dienstbezeichnung Honorarprofessor verliehen.

Prof. Dr. med. René du Bois-Reymond, der frühere Extraordinarius für Physiologie an der Universität, starb am 19. September 1938 kurz vor Vollendung des 75. Lebensjahres.

Dr. phil. habil. A. Lüttringhaus, Berlin, wurde zum Abteilungsleiter der Organischen Abteilung des Kaiser-Wilhelm-Instituts für physikalische und Elektrochemie in Berlin-Dahlem ernannt.

Geheimrat Prof. Dr. Max Planck wurde von der Universität Glasgow zum Ehrendoktor der Faculty of Law ernannt.

Dr. E. Thilo, Dozent der Chemie an der Universität Berlin, wurde die Dienstbezeichnung nichtbeamteter a. o. Prof. verliehen.

Bern.

Am 10. September 1938 starb im 64. Lebensjahre in Bern der ordentl. Professor für anorganische Chemie

Dr. **Volkmar Kohlschütter**

Mitbegründer der Kolloid-Gesellschaft und seit vielen Jahren Mitglied ihres Vorstandsrates. Sein Name wird in unserer Wissenschaft für immer mit dem Begriff der topochemischen Reaktionen verknüpft bleiben.

Braunschweig Prof. Dr.-Ing. Hellmuth Hartmann, Breslau, übernahm vom Oktober 1938 ab die Leitung der Anorganischen Abteilung des Chemischen Instituts der Technischen Hochschule.

Prof. Dr. W. A. Roth, o. Prof. für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule Braunschweig, der Ende des Jahres die Altersgrenze erreicht, ist für das Wintersemester 1938/39 beurlaubt. Er richtet in der Medizinischen Universitätsklinik in Freiburg eine „Thermochemische Forschungsstelle" ein, um seine Arbeiten fortzusetzen.

Brünn. Ing. Dr. h. c. Max Hönig, em. o. ö. Prof. der organischen, Agrikultur- und Nahrungsmittelchemie an der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn, Ehrenbürger dieser Stadt, ist am 18. Sept. 1938 im 87. Lebensjahre verstorben.

Cambridge, Mass. USA. Prof. Dr. Ernst A. Hauser wurde zum Vizepräsidenten der Abteilung für Kolloidchemie der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft für das Jahr 1939 gewählt. Derselbe wurde kürzlich zum Mitglied des National Research Council, Committee on Colloid Science, bestellt und zum Fellow der American Association for the Advancement of Science gewählt.

Dessau. Dr. A. Bollmann, bisher Assistent am Chemischen Untersuchungsamt des Hygienischen Instituts für Anhalt, wurde zum Direktor des Lebensmitteluntersuchungsamtes für Neuvorpommern und Rügen in Stralsund ernannt.

Dresden. Prof. Dr. A. Güntherschulze beging am 26. Juli 1938 seinen 60. Geburtstag.

Prof. Dr. W. König, Ordinarius der Chemischen Abteilung der Technischen Hochschule Dresden, vollendete am 26. September 1938 das 60. Lebensjahr. Ende September d. Js. konnte er das 25jährige Jubiläum als Vorstand seines Instituts feiern.

Prof. Dr. Hugo Neubauer wurde anläßlich seines 70. Geburtstages am 2. September 1938 der Adlerschild des Deutschen Reiches mit der Widmung „Dem Bahnbrecher auf agrikulturchemischem Gebiete" verliehen.

Frankfurt a. M./Höchst. Prof. Dr.-Ing. e. h. Dr. phil. nat. h. c. Paul Duden begeht am 30. Oktober 1938 seinen 70. Geburtstag.

Freiberg i. Sa. Prof. Dr. Th. Döring, Direktor des Instituts für angewandte Chemie an der Bergakademie Freiberg, wurde wegen Erreichung der Altersgrenze von den amtlichen Verpflichtungen entbunden.

Göttingen. Doz. Dr. G. Rienäcker, Göttingen, wurde zum beamteten a. o. Prof. für anorganische Chemie und Technologie und zum Abteilungsvorsteher am Allgemeinen Chemischen Laboratorium der Universität Göttingen ernannt.

Griesheim a. M. Die Chemische Fabrik Griesheim a. M., ein Werk der I. G. Farbenindustrie A. G., bestand am 2. September 1938 75 Jahre.

Jena. Dr. Karl Gleu, Dozent für Chemie in der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät, wurde zum n. b. a. o. Prof. ernannt.

Karlsruhe i. B. Dr. K. Täufel, Direktor der Staatl. Lebensmitteluntersuchungsanstalt Karlsruhe, wurde der Lehrstuhl für Lebensmittelchemie in Karlsruhe übertragen unter gleichzeitiger Ernennung zum a. o. Professor.

Kiel. Dr. phil. habil. Erich Einecke wurde die Dozentur für Allgemeine, Anorganische und Analytische Chemie an der Universität Kiel übertragen.

Leipzig. Dr. Alfred Rieche, Dozent für Chemie in der Philosophischen Fakultät, wurde zum n. b. a. o. Prof. ernannt.

Marburg a. L. Prof. Dr. Karl von Auwers, emerit. Prof. für organische und physikalische Chemie, beging am 16. September ds. Js. seinen 75. Geburtstag.

München. Dr.-Ing. Hans Leberle, ordentl. Prof. an der Technischen Hochschule München, Vorstand der Versuchs- und Lehrbrauerei Weihenstephan, beging am 29. August 1938 seinen 60. Geburtstag.

Münster. i. W. Die Deutsche Gesellschaft für Fettforschung e. V., Münster i. W., Piusallee 7, hat einen Preis von RM 2000.— ausgesetzt für die Lösung folgender Aufgabe: „Es soll eine Methode gefunden werden, mit deren Hilfe das in Seifen nebeneinander vorhandene Ätzalkali und Alkalikarbonat in möglichst einfacher, schneller und genauer Weise ermittelt wird."

Wien. Die Tagung der Deutschen Sektion des Internationalen Vereins der Leder-Industrie-Chemiker fand am 23. und 24. September ds. Js. in Wien statt.

Neu!

Messungen mit **Glas-Elektroden** mit dem Spezialröhren-Voltmeter:

Ultra-Jonograph

nach Wulff-Kordatzki

ferner:

Kontroll-Jonometer

mit rotierender Antimon-Elektrode

10 000 F. M. L. p_H-Apparate in aller Welt in Gebrauch

Verlangen Sie unsere Sonderpreisliste S über p_H- und Leitfähigkeitsapparate

Lesen Sie das Taschenbuch der praktischen p_H-Messung von Dr. W. Kordatzki zu RM **8.–**, welches über deren Vorteile in jeder Industrie berichtet.

F. & M. LAUTENSCHLÄGER G. m. b. H., MÜNCHEN SW 6

Telephon: 54944, 58991 · Telegrammwort: Asepsis · **Lindwurmstr. 29/31**

Verleger: Akad. Verlagsgesellschaft, m. b. H., Leipzig — David Nutt, London — G. E. Stechert & Co., New York — Félix Alcan, Paris — Nicola Zanichelli, Bologna — Friedrich Kilian's Nachf., Budapest — F. Rouge & Cie., Lausanne — The Maruzen Company, Tokyo

1938 **„SCIENTIA"** 32 Jahr

Internationale Zeitschrift für Wissenschaftliche Synthese
Erscheint monatlich (jedes Heft 100 bis 120 Seiten)

Schriftleiter: **F. Bottazzi — G. Bruni**
Generalsekretär: **Dokt. Paolo Bonetti**

ist die einzige Zeitschrift mit einem wahrhaft internationalen Mitarbeiterstab;

ist die einzige Zeitschrift für Synthese und Vereinheitlichung des Wissens, die in ihren Beiträgen die neuesten und wesentlichsten Probleme aller Wissensgebiete behandelt: von der wissenschaftlichen Philosophie, Geschichte der Wissenschaften, dem wissenschaftlichen Unterricht und Fortschritt, der Mathematik, Astronomie, Geologie, Physik, Chemie, Biologie und Physiologie, bis zur Psychologie, der Religionsgeschichte, Anthropologie, den Sprachwissenschaften usw.: sie bringt Abhandlungen, die mitunter die Bedeutung von wissenschaftlichen Untersuchungen haben, wie z. B. über den Beitrag der einzelnen Völker zum Fortschritt der Wissenschaften, über Determinismus, wichtige physikalische und chemische Probleme wie die Relativitätstheorie, Atom- und Strahlungsphysik und Vitalismus. „Scientia" unterrichtet über alle wichtigen Probleme, die die wissenschaftlichen und geistigen Kreise in der ganzen Welt bewegen.

ist die einzige Zeitschrift die sich rühmen kann, unter ihren Mitarbeitern die berühmtesten Gelehrten in der ganzen Welt zu besitzen.

Die Artikel werden in der Sprache ihrer Verfasser veröffentlicht und **in jedem Hefte befindet sich ein Supplement, das die französische Uebersetzung aller nichtfranzösischen Artikel enthält. Die Zeitschrift ist also auch denjenigen, die nur die französische Sprache kennen, vollständig zugänglich.** (*Verlangen Sie vom Generalsekretär der «Scientia» in Mailand ein Probeheft unentgeltlich, unter Einsendung von 50 Pfg. in Briefmarken zur Deckung der Versandspesen.*)

ABONNEMENTSPREIS: Deutschland RM 30.—

Besonders niedrige Preise f. Abonnements auf mehrere Jahre

Auskünfte bei **„SCIENTIA"** Via A. De Togni, 12 Mailand (Italien)

Das **Triodometer** das **Universalgerät** mit **Netzanschluß**
für **Potentiometrie Konduktometrie DK-Analyse**
Auch alle anderen Apparate für die Kolloidforschung
und allgemeine Laboratoriumsaufgaben. **Entwicklungsarbeiten**

Vereinigte Laborbedarfs- u. Glaslieferungs-G. m. b. H. Berlin SO 36

Emil Paßburg und Berthold Block
PB 80

Gesellschaft m. b. H.

Berlin-Charlottenburg 4
Fernsprecher: Berlin 963123

Kolloidmühlen
Verdampfer
Vakuum-Trockner

Haben Sie Stoffe zu kolloidisieren, einzudampfen, zu trocknen, dann wenden Sie sich an uns. Unsere Versuchsapparate sind für Industrie-Laboratorien unentbehrlich

PB 179

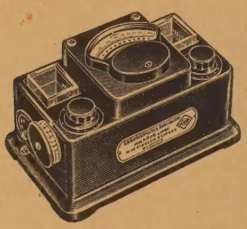
Wasserdichte Dächer
Wände und Mauern erhalten Sie unter Garantie durch die kalt streichbare gummiartige Dachschutz- und Isoliermasse „Paratect". Kein Ablaufen! Kein Reißen! Lieferbar in Schwarz, Rot und Grün. Prospekt K kostenlos.

Rost-Schutz
Rosten wird verhindert durch den metallischen Rostschutzanstrich „Paratect-Silber-Metall", spritz- u. streichfertig, äußerst ergiebig. 1 kg = ca. 15 qm. Bester Schutz für Eisen, Blech, auch für Holz und Beton. Prospekt K R kostenlos.

Alleinherstellerin: „Paratect", Borsdorf / Leipzig.

Membranfilter
nach Prof. Zsigmondy in jeder Porenweite
Membranapparaturen
für
Filtration, Elektrofiltration
Osmose, Elektroosmose
Dialyse und Elektrodialyse
Verlangen Sie bitte „Fili 8"
Membranfilter-Gesellschaft
Sartorius-Werke A.-G. & Co., Göttingen

Lichtelektrisches Kolorimeter



Preis RM 350.–

Neues Universalmodell II. Mit Meßtrommel für die Kompensationsmethode. Gleichzeitig geeignet für die Ausschlags- und Vergleichsmethode.
Reflektoreinsatz für feste u. pulverförm. Körper.
Reagensglaseinsatz für Serienmessungen.
Zusatzgerät für Spektrallampen.
Monochromatische Filter.

Ausführliche Broschüre steht zur Verfügung

Weitere Druckschriften: Photoelemente, Glanzmesser, Reflexionsmesser, Spaltokular, Beleuchtungsmesser, Multiflex-Galvanometer, Photoelektrische Schaltgeräte für automatische Regelung chem. Vorgänge.

DR. B. LANGE
SPEZIALFABRIK LICHTELEKTRISCHER ZELLEN UND APPARATE
Berlin-Dahlem, Garystr. 45/47 FERNRUF: 764939

Soeben erschien:

Lehrbuch der organischen Chemie

Von Dr. **Wolfgang Langenbeck**
o. Prof. a. D. Universität Greifswald

XIV, 537 Seiten mit 5 Abbildungen. 1938
Preis geb. RM 15.—

Aus dem Inhalt (Hauptkapitel): Einführung — **Erstes Buch: Die einfachen organischen Verbindungen:** I. Aliphatische Verbindungen — II. Aromatische Verbindungen — III. Heterozyklische Verbindungen — **Zweites Buch: Spezielle Arbeitsgebiete:** I. Kohlehydrate — II. Eiweißstoffe — III. Isopren-Abkömmlinge — IV. Farbstoffe — V. Alkaloide und andere stickstoffhaltige Naturstoffe — VI. Katalyse in der organischen Chemie – Namen- und Sachregister.

Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden u. Leipzig

Diesem Heft liegen 2 Prospekte der Verlagsbuchhandlung Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., bei:
1. Houwink, Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie;
2. Schülein, Die Bierhefe als Heil-, Nähr- und Futtermittel, 2. Aufl.